

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096334

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C09C 1/64

C09C 3/08

C09C 3/10

C09D 7/12

C09D201/00

(21)Application number : 2001-293263

(71)Applicant : TOYO ALUMINIUM KK

(22)Date of filing : 26.09.2001

(72)Inventor : HASHIZUME YOSHIKI

(54) COLORED ALUMINUM PIGMENT, ITS PRODUCTION METHOD, AND COATING MATERIAL COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colored aluminum pigment which enables colorful tone design, has a high brightness, and can form a coating film having good appearance.

SOLUTION: The colored aluminum pigment comprises aluminum flakes and a coloring pigment adhered to the surfaces of the aluminum flakes and has an average thickness of 0.1-0.4  $\mu\text{m}$  and an average size of 5-20  $\mu\text{m}$ . Preferably, the average thickness, average size, and aspect ratio (average size/average thickness) of the aluminum flakes are 0.01-0.1  $\mu\text{m}$ , 5-20  $\mu\text{m}$ , and 50-1,000, respectively. Preferably, the aluminum flakes are produced by vapor deposition.

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the colored aluminum pigment which was excellent in finishing appearance. This invention relates to a colored aluminum pigment with it in more detail. [ remarkable average thickness and ] [ thin ]

[0002]This invention relates to the coating composition containing the aforementioned manufacturing method of a colored aluminum pigment and the aforementioned colored aluminum pigment.

[0003]

[Description of the Prior Art]the coat formed using a metallic coating composition reflects the incident light from the outside with the metallic pigment composition of the shape of a scale included in the coat — glitteringly — the peculiar design which shines is shown. And a reflection of said light presents each color tone of a coat, and the peculiar appearance which was excellent in design nature conjointly.

[0004]Taking advantage of such a feature, the metallic pigment composition which mainly contains an aluminium flake from before is used for metallic nature designs, such as coating finishing for cars, coating finishing of a plastic, printer's ink, and a resin-molding object.

[0005]A high photoluminescence metallic pigment composition which has the various colors colored red, yellow, blue, orange, green, purple, etc. with diversification of consumers' taste in recent years, and was excellent in result appearance is desired. However, since they are originally colorless, and aluminium flakes are paints which present silver gray gloss, if they remain as it is, they cannot satisfy said consumers' request.

[0006]Therefore, the metallic pigment composition which replaces with an aluminium flake and contains inorganic flakes, such as mica, is also used. In this case, the coat which has characteristic color tones, such as a pearl tone, can be obtained. However, since the coat which has sufficient feeling of metallic luster suitably for use as a prime pigment constituent since the metallic pigment composition which uses an inorganic flake is deficient in hiding power cannot be obtained, said consumers' request cannot be satisfied enough.

[0007]In order to realize the colored metallic finish, mixing and using a color pigment, an aluminium flake, or a pearl pigment is also performed. However, the color tone which the coat obtained by this method has presents the middle design of a color pigment constituent and a metallic pigment composition to the last, and the fall of the metallic feeling of a coat is not escaped.

[0008]Many trials have been made, in order to solve these problems and to satisfy a request in consumers' various colors. For example, the patent No. 2622999 gazette, the patent No. 3026582 gazette, JP,H3-173318,A, JP,H7-220625,A, JP,H10-35672,A, JP,H9-67527,A, etc. has disclosed the coloring metallic pigment composition which covered metallic oxides and Si oxides, such as Ti, on the metal-flakes surfaces, such as aluminum, and its manufacturing method. However, the color tone acquired is restricted and the aforementioned coloring metallic pigment composition does not enable the free color tone design to which said consumers' request is satisfied enough.

[0009]As a colored aluminum pigment to which the color pigment was made to adhere on the

surface of an aluminium flake, The colored aluminum pigment currently indicated by JP,S58-141248,A, JP,H5-508424,A, JP,H1-315470,A, JP,H9-59532,A, etc. is mentioned. The method of making a color pigment adhere to the surface of the aluminium flake concerned, and covering with a resin composite further as a publicly known colored aluminum pigment, conventionally, is common.

[0010]In said colored aluminum pigment, a variegated color tone design is possible by choosing the combination of a suitable color pigment or a color pigment. To said colored aluminum pigment, a diketo pyrrolo pyrrole series, a quinacridone series, Generally inorganic pigments, such as organic colors, such as a dioxazine system, an isindolinone system, condensation azo, the Indanthrene system, a peri non system, a perylene system, a FUTARON system, and a phthalocyanine system, or iron oxide, and carbon black, are used.

[0011]And in JP,H9-124973,A, JP,H9-40885,A, and JP,H9-316357,A, The colored aluminum pigment which has improved the adhesion of an aluminium flake and said color pigment for the purpose of solution of problems, such as decoloring, a shortage of chroma saturation, and complication of a process, is indicated.

[0012]However, since the colored aluminum pigment to which said color pigment was made to adhere generally has a color pigment layer with an average thickness of about 0.5-1 micrometer, compared with the usual aluminum paints, the thickness of the whole colored aluminum pigment becomes large. Therefore, since it becomes easy to project a colored aluminum pigment to a paint film surface when blended with a metallic coating composition, the smooth nature of the painted surface is spoiled and it has the problem that paint film appearance worsens in many cases.

[0013]As a method of solving said problem, the method of making a color pigment layer thin and the method of making a raw material aluminium flake fine are proposed. However, if the quantity of the color pigment made to adhere in order to make a color pigment layer thin is reduced, Since there is a problem that the luminosity of a coat will fall and a feeling of meta-lytta will be lost when chroma saturation falls, there is a problem that the design nature of a coat is spoiled remarkably and a raw material aluminium flake is made fine, it is not sufficient solving means.

[0014]Making a raw material aluminium flake thin is also considered, and the colored aluminium pigment crowded with the colored resin composition layer on both sides of the thin aluminium flake manufactured by vacuum deposition is also marketed.

[0015]JP,H9-208867,A has disclosed the colored metallic pigment constituent with an average thickness of 2 micrometers or less which made the color pigment adhere to each metal-particles surface, and covered the surface of the colored metallic pigment concerned with the polymer produced by polymerizing a polymerization nature monomer further.

[0016]However, also in said colored aluminum pigment, it is difficult for the average thickness of a colored aluminum pigment to be 0.4 micrometer or less. Therefore, since it became easy to project a colored aluminum pigment to a paint film surface, the smooth nature of a paint film surface is not spoiled and the problem that good paint film appearance was not acquired was not necessarily solved thoroughly.

[0017]

[Problem to be solved by the invention]While SUBJECT of this invention enables a variegated color tone design based on the above-mentioned actual condition, it is providing the colored aluminum pigment which has high photoluminescent and good paint film appearance simultaneously.

[0018]Other SUBJECT of this invention is providing the variegated color tone and the coating composition which has high photoluminescent and good paint film appearance which used said colored aluminum pigment.

[0019]Another SUBJECT of this invention is providing the manufacturing method of said colored aluminum pigment.

[0020]

[Means for solving problem]This invention persons contain a colored aluminum pigment with easy carrying out the variegated color tone design of the type to which the color pigment was made to adhere on the surface of an aluminium flake, in order to solve above-mentioned SUBJECT,

When the average thickness of the colored aluminum pigment concerned used the colored aluminum pigment which is 0.4 micrometer or less, the colored aluminum pigment concerned was made hard to project to a paint film surface, the idea that what is necessary is just to make a paint film surface smooth was obtained, and examination was repeated wholeheartedly. And in addition to making thin the aluminium flake used as a base material after examination, the adhesion of a color pigment and an aluminium flake is improved. By making a color pigment layer thin also with a small quantity of a color pigment, as sufficient chroma saturation is obtained, it found out that the average thickness of the colored aluminum pigment concerned could be 0.4 micrometer or less, and this invention was completed.

[0021]Namely, a colored aluminum pigment of this invention, It is a colored aluminum pigment containing an aluminium flake and a color pigment adhering to the surface of the aluminium flake concerned, a range of average thickness of the colored aluminum pigment concerned is 0.1-0.4 micrometer, and a range of mean particle diameter is 5-20 micrometers.

[0022]Average thickness of this aluminium flake is in the range of 0.01-0.1 micrometer, mean particle diameter is in the range of 5-20 micrometers here, and, as for an aspect ratio (mean particle diameter/average thickness), it is preferred that it is in the range of 50-1000. As for this aluminium flake, it is desirable that it is the aluminium flake manufactured by vacuum deposition.

[0023]And it is preferred that a compound which has an inorganic acid group is sticking to the surface of this aluminium flake. As for the surface of this color pigment, it is desirable to be covered with an amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups in a molecule and do not have a carboxyl group. It is preferred that content of this color pigment is in the range of 100 to 500 mass part to this aluminium flake 100 mass part.

[0024]A colored aluminum pigment of this invention may cover further the surface of a colored aluminium pigment containing an aluminium flake and a color pigment adhering to the surface concerned with a resin composite. Here, as for this resin composite, it is preferred to contain polymer compounded from a polymerization nature monomer. It is desirable for content of this resin composite to be in the range of 30 to 300 mass part to this aluminium flake 100 mass part.

[0025]And a manufacturing method of a colored aluminum pigment of this invention is provided with the following.

A solution containing a compound which has an inorganic acid group.

A process which makes a compound which mixes an aluminium flake and has the inorganic acid group concerned stick to the surface of the aluminium flake concerned.

A process distributed in a nonpolar solvent containing an amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups for a color pigment in a molecule, and do not have a carboxyl group.

A process which adds an aluminium flake to a dispersing element of a color pigment in a nonpolar solvent, is mixed, and makes the color pigment concerned adhere to the surface of the aluminium flake concerned.

[0026]A manufacturing method of a colored aluminum pigment of this invention, In addition to a manufacturing method of the above-mentioned colored aluminum pigment, to a dispersing element of a colored aluminum pigment which consists of an aluminium flake in which a color pigment adhered to the surface further A polymerization nature monomer, It heats adding and agitating a polymerization initiator, the polymerization nature monomer concerned may be polymerized, polymer may be compounded, and a process of covering the surface of the colored aluminium pigment concerned with a resin composite containing polymer may be included.

[0027]A coating composition of this invention contains the above-mentioned colored aluminum pigment and a binder. Here, it is preferred that content of a colored aluminum pigment is in the range of 0.1 to 20 mass part to binder 100 mass part.

[0028]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, an embodiment is shown and this invention is explained more to details.

[0029]Suppose that an aluminium flake in which a color pigment adhered to the surface is called a colored aluminum pigment in a <definition-of-term and arrangement> book Description. A

coating composition shall also contain a distemper constituent and a powder coating composition rather than shall show only a coating composition containing the usual organic solvent.

[0030]As for average thickness of an aluminium flake used for <explanation of aluminium flake> this invention, it is preferred that it is in the range of 0.01–0.1 micrometer, and its range which is 0.03–0.05 micrometer is still more preferred. When average thickness is thinner than 0.01 micrometer, it is in a tendency for an aluminium flake to be ground at a process of manufacturing a colored aluminum pigment, to become fine, and for a metallic feeling to fall. If average thickness becomes thicker than 0.1 micrometer, average thickness of a colored aluminum pigment exceeds 0.4 micrometer, and good paint film appearance may not be acquired.

[0031]As for an aspect ratio (mean particle diameter/average thickness) of an aluminium flake used for this invention, it is preferred that it is in the range of 50–1000, and its range of 100–500 is still more preferred. There is a tendency which will become insufficient [ a metallic feeling of a coat ] if an aspect ratio becomes smaller than 50, and if an aspect ratio becomes larger than 1000, a problem that a color tone of a coating composition changes easily by distributed operation etc. may arise.

[0032]As for mean particle diameter of an aluminium flake used for this invention, it is preferred that it is in the range of 5–20 micrometers, and its range which is 7–15 micrometers is still more preferred. When mean particle diameter becomes smaller than 5 micrometers, there is a tendency which becomes insufficient [ a metallic feeling of a coat ]. If mean particle diameter becomes larger than 20 micrometers, since mean particle diameter of a colored aluminium pigment naturally also exceeds 20 micrometers, paint film appearance may be spoiled.

[0033]As for an aluminium flake used for this invention, it is preferred that it is the aluminium flake manufactured by vacuum deposition. A product which it is in a range whose average thickness is 0.02–0.05 micrometer as an aluminium flake manufactured by vacuum deposition, and an aspect ratio is in the range of 100–500, and is in a range whose mean particle diameter is 5–20 micrometers is marketed, and it can be used conveniently for this invention.

[0034]It is in a range whose average thickness is 0.01–0.1 micrometer also with pulverizing method these days in addition to an aluminium flake by vacuum deposition. An aluminium flake which an aspect ratio is in the range of 50–1000, and is in a range whose mean particle diameter is 5–20 micrometers is manufactured, and the aluminium flake concerned can also be used conveniently for this invention.

[0035]Here, mean particle diameter of a colored aluminum pigment can be measured by laser diffractometry using Shimadzu Make and SALD-1100, for example. Average thickness of a colored aluminum pigment can be measured by section observation of a colored aluminum pigment using the JEOL Co., Ltd. make and scanning electron microscope JXA-8800, for example.

[0036]An aluminium flake used for this invention may comprise only aluminum, and it may comprise an aluminum group alloy, and the purity in particular is not limited.

[0037]Even if it uses a flake for metallic pigment which replaces with an aluminium flake and consists of other metal flakes or raw materials other than metal, If average thickness and an aspect ratio comparable as an aluminium flake used for this invention are realizable, it will be considered that he can understand easily by person skilled in the art that the same effect as an aluminium flake is acquired.

[0038]And from a viewpoint with adhesion with a color pigment, although it is not desirable, a grinding aid may adhere to the surface of an aluminium flake of this invention. As a grinding aid, unsaturated fatty acid is usually used. As unsaturated fatty acid used here, oleic acid, linolic acid, Reno Reign acid, ricinoleic acid, elaidic acid, zoomaric acid, gadoleic acid, erucic acid, etc. are mentioned, for example. Although quantity of a grinding aid especially changes with uses etc. and is not limited, it is preferred that the range of 0.1 to 20 mass part is usual, and it is generally in the range of 0.5 to 10 mass part to aluminium flake 100 mass part.

[0039]If especially a coloring raw material used for <explanation of color pigment> this invention is a color pigment which is not limited but is generally used for a colored metallic pigment, it is suitably usable. As an example, phthalocyanine, halogenation phthalocyanine, Quinacridone, Diketo pyrrole pyrrole, isoindolinone, an azomethine metal complex, perylene, Peri non,

indanthrene, anthraquinone, dioxazine, benzoimidazolone, Condensation azo, triphenylmethane, a quinophthalone, anthra pyrimidine, titanium oxide, iron oxide, carbon black, ultramarine, Prussian blue, cobalt blue, chrome green, vanadium acid bismuth, a spinel, etc. are mentioned.

[0040]As a color pigment, a thing of a range whose primary particle diameter is 0.01-0.1 micrometer is preferred, and it is still more desirable if it is a thing of a range which is 0.02-0.05 micrometer. When primary particle diameter is less than 0.01 micrometer, there is a tendency for distribution of paints to become difficult and primary particle diameter exceeds 0.1 micrometer, there is a tendency it to become difficult to make it adhere to an aluminium flake uniformly.

[0041]Here, as for content of a color pigment in a colored aluminium pigment used for this invention, it is preferred that it is in the range of 100 to 500 mass part to aluminium flake 100 mass part, and its range of 200 to 400 mass part is still more preferred. If there is a tendency for sufficient chroma saturation not to be obtained and content of a color pigment exceeds 500 mass parts when content of a color pigment is less than 100 mass parts, the appearance of film will be spoiled or omission of a color pigment will take place easily.

[0042]In the case of chromatic color aluminium paints like the colored aluminium pigment of this invention, the ranges of desirable chroma saturation are  $5 < (a^2 + b^2)^{1/2} < 60$ . Here,  $(a^2 + b^2)^{1/2}$  is the colorimetry values by the color difference meter of the color card which painted the paint which blended a chromatic color aluminium paints independent on the conditions which fully conceal a ground.

[0043]As for the adhesion condition of the color pigment in each particle surface of the aluminium flake used for this invention, it is preferred to have adhered the particle surface to the whole particle surface uniformly, although it may be a wrap form selectively. It is more desirable if the thickness of the color pigment layer in a particle surface serves as a 1 grain of color pigment henchman. While being able to color the particles of each aluminium flake efficiently and skillfully by making a color pigment adhere to the whole particle surface of an aluminium flake uniformly, it becomes easy [ immobilization on the metal paints surface of a color pigment ].

[0044]As a method of making a color pigment adhering to the aluminium flake used for <explanation of adhesion method of color pigment to aluminium flake> this invention, Although not limited in particular, the method indicated to JP,H1-315470,A, JP,H9-40885,A, JP,H9-59532,A, JP,H9-124973,A, etc. can be used conveniently, for example.

[0045]As for the aluminium flake concerned, in order to raise the adhesion of the aluminium flake and color pigment which are used for this invention, it is desirable not to include organic system additive agents, such as fatty acid. It is desirable to make the compound which contains an inorganic acid group beforehand on the surface of an aluminium flake adsorb.

[0046]The adsorption layer of said inorganic acid group serves to improve the adhesion at the same time it makes the active spot on the surface of an aluminium flake increase and makes adhesion of a color pigment easy. As a result, a color pigment can be made to adhere uniformly and firmly on the surface of an aluminium flake.

[0047]As a thing desirable as an inorganic acid group (only henceforth an inorganic acid group) which the compound made to adhere to the aluminium flake surface used for this invention has, For example, the inorganic acid group which carbonic acid, boric acid, sulfuric acid, nitric acid, phosphoric acid, phosphorous acid, hypophosphorous acid, silicic acid, chromic acid, molybdic acid, tungstic acid, titanitic acid, vanadium acid, tantallic acid, those condensates, etc. have is mentioned. Also in said inorganic acid group, especially the inorganic acid group it has, such as phosphoric acid, molybdic acid, tungstic acid, vanadium acid and the pyrophosphoric acid that is those condensates, polyphosphoric acid, polymolybdic acid, polytungstic acid, phosphomolybdic acid, and phosphotungstic acid, is preferred. Here, if it is called polymolybdic acid and polytungstic acid, they will be general formula  $M_xO_y$  and  $mH_2O_2$  and  $nH_2O$  (here, M, what metal Mo or the metal W is expressed, and m, n, X, and Y express a positive integer to — carrying out — the hyperoxidation polyacid derived from hydrogen peroxide, metal Mo, or the metal W shown shall also be included

[0048]As a method of making an inorganic acid group sticking to the surface of an aluminium flake used for this invention, Although not limited in particular, compounds which have an

inorganic acid group, such as acid or ammonium salt, for example Water or an alcohols solvent, What was dissolved in hydrophilic solvents, such as a glycol ether system solvent and ketones, It adds into a mixture of an organic solvent and an aluminium flake, and agitation mixing or a method of mulling and making an inorganic acid group react and stick to the surface of an aluminium flake is preferred at a slurry regime or a paste state.

[0049]As for quantity of an inorganic acid group made to stick to the surface of an aluminium flake used for this invention, it is preferred that it is in the range of 0.05 to 5 mass part to aluminium flake 100 mass part. If it cannot tend to make a color pigment fully adhere on the surface of an aluminium flake and quantity of an inorganic acid group exceeds five mass parts when quantity of an inorganic acid group is less than 0.05 mass parts, problems, such as condensation of an aluminium flake, may arise.

[0050]As for the amount of solvent used used for this invention, it is preferred that it is in the range of 300 to 3000 mass part to aluminium flake 100 mass part, and its range of 500 to 1500 mass part is still more preferred. There is a tendency for time which adsorption will take to the amount of solvent used if there is a tendency it to become difficult for viscosity of a solution to become high too much and for an aluminium flake to be uniformly spread in less than 300 mass parts and the amount of solvent used exceeds 3000 mass parts to become long too much.

[0051]It is also preferred to cover with the amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups for the surface of the color pigment used for this invention in a molecule, and do not have a carboxyl group.

[0052]Like the above, the adhesion of the color pigment concerned and aluminium flake can be improved into a nonpolar solvent using terrorism isagglutination also by covering the surface of a color pigment with said amino compound and/or said carboxylic acid.

[0053]As an amino compound which has two amino groups and does not have a carboxyl group in the molecule used for this invention, For example, ethylenediamine, trimethylene diamine, a tetramethylenediamine, The aliphatic diamine of the carbon numbers 6-12, such as pentamethylene diamine and hexamethylenediamine, 1,7-diaminoheptane, 1,8-diaminooctane, a 1,10-diaminodecane, A 1,12-diaminododecane, o-phenylenediamine, m-phenylenediamine, P-phenylene diamine, 1,8-diaminonaphthalene, 1,2-diaminocyclo hexane, It is suitably usable in stearylpropylenediamine, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane, etc.

[0054]Also in said amino compound, aliphatic diamine of the carbon numbers 6-12, N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl trimethoxysilane, Especially since a kind chosen from N-beta-(aminoethyl)-gamma-aminopropyl methyl dimethoxysilane and a group which becomes more, or two sorts or more are excellent in an adhesive improvement effect of a color pigment and an aluminium flake, it is desirable.

[0055]As said monobasic aromatic carboxylic acid, for example Benzoic acid, benzoic acid vinyl, salicylic acid and aminobenzoic acid (anthranilic acid and m-aminobenzoic acid.) 3-amino-4-methylbenzoic acid, such as p-aminobenzoic acid, aminohydroxybenzoic acid (p-aminosalicylic acid etc.), It is suitably usable in naphthoic acid (1-naphthoic acid, 2-naphthoic acid, etc.), naphthenic acid, aminonaphthoic acid (3-amino-2-naphthoic acid etc.), cinnamic acid, aminocinnamic acid, etc.

[0056]Also in said carboxylic acid, benzoic acid, aminobenzoic acid, aminohydroxybenzoic acid, Especially since a kind chosen from naphthoic acid, aminonaphthoic acid, cinnamic acid, aminocinnamic acid, and a group that becomes more, or two sorts or more are excellent in an adhesive improvement effect of a color pigment and an aluminium flake, it is desirable.

[0057]The sum total of content of an amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which has two amino groups and does not have a carboxyl group in a molecule in a colored aluminum pigment of this invention, It is preferred that it is in the range of 0.2 to 100 mass part to color pigment 100 mass part, and the range of 0.5 to 50 mass part is still more preferred.

[0058]When the sum total of content of an amino compound and/or carboxylic acid is less than 0.2 mass parts, it may be difficult to make a color pigment adhere in sufficient bond strength for an aluminium flake. When the sum total of content of said amino compound and/or said carboxylic acid exceeds 100 mass parts, There is a tendency which cannot fully fix a color

pigment to the aluminium flake surface even if it covers the surface concerned with resin after making a color pigment adhere to an aluminium flake, Said excessive amino compound and/or said carboxylic acid may cause thickening of a coating composition, and there is a tendency for the weatherability of a coat to get worse, further.

[0059] Dispersing agents, ultraviolet ray absorbers, etc., such as a surface-active agent and chelate compound, may be made to adhere to a color pigment used for this invention in addition to an amino compound and/or carboxylic acid.

[0060] With said amino compound and/or said carboxylic acid, as a method of making the surface of a color pigment covering, Although not limited in particular, the method of including the process which distributes a color pigment in the nonpolar solvent containing the amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups and do not have a carboxyl group in a molecule, for example is preferred. Into a nonpolar solvent, dispersing agents, ultraviolet ray absorbers, etc., such as a surface-active agent and chelate compound, may be added if needed.

[0061] Aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon which have the boiling point in the range which is 100-250 °C here as a nonpolar solvent used for this invention, and its mixture are preferred. As an example of a nonpolar solvent, normal paraffin, isoparaffin, toluene, xylene, solvent naphtha, kerosene, a mineral spirit, petroleum benzene, etc. are mentioned. An alcohols solvent or an ester solvent may be added in small quantities, in order to assist distribution of a color pigment if needed.

[0062] Although not limited especially as a method of distributing a color pigment, the dispersion method using tumbling media according to a ball mill, a bead mill, a sand mill, etc. for example, is preferred.

[0063] And as for the amount of the solvent used, it is preferred that it is in the range of 300 to 3000 mass part to color pigment 100 mass part, and its range of 500 to 1500 mass part is still more preferred. There is a tendency for the time which adhesion will take to the amount of the solvent used if there is a tendency it to become difficult for the viscosity of a dispersing element to become high too much, and for a color pigment to be uniformly spread in less than 300 mass parts and the amount of the solvent used exceeds 3000 mass parts to become long too much.

[0064] In <explanation of method of making color pigment adhering to aluminium flake> this invention, although a method in particular of making a color pigment adhere to an aluminium flake is not limited and a publicly known method can be conventionally used for it, It is preferred to include a process which mixes an aluminium flake to a dispersing element of a color pigment in a nonpolar solvent, and makes the color pigment concerned adhere to the surface of the aluminium flake concerned.

[0065] As an aluminium flake used for this invention, an aluminium flake which adsorbed an inorganic acid group on the surface concerned is preferred. A color pigment with which the surface concerned was covered by an amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups and do not have a carboxyl group in a molecule as a color pigment used for this invention is preferred.

[0066] Aliphatic hydrocarbon and aromatic hydrocarbon which have the boiling point in a range which is 100-250 °C here as a nonpolar solvent used for this invention, and its mixture are preferred. As an example of a nonpolar solvent, normal paraffin, isoparaffin, toluene, xylene, solvent naphtha, kerosene, a mineral spirit, petroleum benzene, etc. are mentioned. An alcohols solvent or an ester solvent may be added in small quantities, in order to assist distribution of a color pigment if needed.

[0067] Although a dispersion method using tumbling media by ball mill, bead mill, a sand mill, etc. is also preferred as a dispersion method of an aluminium flake and a color pigment, a dispersion method using churning by a stirrer or DISUPA is preferred similarly.

[0068] In using an aluminium flake to which an inorganic acid group was made to stick, after adding the aluminium flake concerned to a slurry containing a color pigment, a dispersion method which carries out solid liquid separation and is milled with a kneader mixer etc. as paste state is also preferred.

[0069] Thus, since a color pigment has adhered to each particle surface of an aluminium flake



uniformly, an obtained colored aluminum pigment shows a skillful color tone, and is excellent also in metallic luster.

[0070] Here, as for the amount of nonpolar solvent used, it is preferred that it is in the range of 300 to 3000 mass part to aluminium flake 100 mass part, and its range of 500 to 1500 mass part is still more preferred. There is a tendency for time which adhesion will take to the amount of solvent used if there is a tendency it to become difficult for viscosity of a dispersing element to become high too much, and for an aluminium flake and a color pigment to be uniformly spread in less than 300 mass parts and the amount of solvent used exceeds 3000 mass parts to become long too much.

[0071] The surface of a colored aluminum pigment containing an aluminium flake used for <explanation of coat of resinous principle> this invention and a color pigment adhering to the surface concerned may be further covered by a coat of a resin composite.

[0072] As for said resin composite, it is preferred that it is a resin composite containing polymer compounded by in-situ polymerization from a polymerization nature monomer. An in-situ polymerization means here polymerizing a polymerization nature monomer and polymer-izing in a process of manufacturing a colored aluminum pigment, and specifically, it says adding a polymerization initiator further, making a polymerization reaction cause, and depositing polymer on the aluminium flake surface, adding and carrying out agitation mixing of the polymerization nature monomer to inside which made a solvent distribute an aluminium flake to which a color pigment was made to adhere, and was made into slurry form.

[0073] While playing a role which said resin composite trespasses upon a gap of a color pigment and an aluminium flake, and fixes a color pigment to an aluminium flake here and playing a role which improves the adhesion of a color pigment and an aluminium flake, A role which improves the weatherability of a colored aluminum pigment, a water resisting property, chemical resistance, electric insulation, fitness as powder coatings, storage stability, etc. is played simultaneously.

[0074] Said resin composite may consist only of polymer compounded by in-situ polymerization from a polymerization nature monomer, and may contain other ingredients in addition to the polymer concerned.

[0075] Although not limited, especially as said polymerization nature monomer as an example, Acrylic acid, methacrylic acid, methyl methacrylate, butyl acrylate, Acrylic acid-2-ethylhexyl, acrylic acid lauryl, acrylic acid stearyl, Acrylic acid cyclohexyl, acrylic acid-2-hydroxyethyl, acrylic acid-2-hydroxybutyl, Acrylic acid-2-methoxy ethyl, an acrylic acid-2-diethylaminoethyl, Butyl methacrylate, methacrylic acid octyl, 1,4-butanediol diacrylate, 1,6-hexanediol diacrylate, 1,9-nonanediol diacrylate, Neopentyl glycol diacrylate, tripropylene glycol diacrylate, Tetraethylene glycol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, Tetramethyldimethane tetraacrylate, pentaerythritol bird acrylate, Tris acryloxy ethyl phosphate, ditrimethylolpropanetetraacrylate, styrene, alpha-methylstyrene, vinyltoluene, divinylbenzene, acrylic nitril, methacrylic nitril, vinyl acetate, vinyl propionate, maleic acid, KISEN vinylmono-oxide, divinylbenzene mono-oxide, etc. are mentioned to crotonic acid, itaconic acid, polybutadiene, linseed oil, soybean oil, epoxidized soybean oil, epoxidation polybutadiene, and cyclo.

[0076] As for content of a resin composite which a colored aluminum pigment is made to cover, it is preferred that it is in the range of 30 to 300 mass part to aluminium flake 100 mass part contained in the colored aluminum pigment concerned, and its range of 50 to 200 mass part is still more preferred. When content of a resin composite is less than 30 mass parts, there is a tendency for omission of a color pigment to take place easily and content of a resin composite exceeds 300 mass parts, there is a tendency for the smooth nature of a metallic feeling or a coat to fall.

[0077] In <coating method of colored aluminum pigment by resin composite> this invention, although a method in particular of covering a colored aluminum pigment with a resin composite is not limited and a publicly known method can be conventionally used for it, A process which distributes a colored aluminum pigment containing an aluminium flake and the aforementioned color pigment adhering to the surface concerned in a solvent, It is preferred that it is a method

including a process of heating adding and agitating the aforementioned polymerization nature monomer and a polymerization initiator to the dispersing element concerned, polymerizing the polymerization nature monomer concerned, compounding polymer, and covering the surface of the colored aluminum pigment concerned with a resin composite containing the polymer concerned.

[0078]As said dispersing element, a dispersing element obtained at a process which makes a color pigment adhere to an aluminium flake may be used as it is, and a thing which made a solvent distribute once again a colored aluminum pigment which once carried out solid liquid separation of the dispersing element concerned, and was made into paste state or the shape of powder may be used.

[0079]Here, as a solvent, a hydrocarbon system solvent or an alcohols solvent is preferred, and especially a hydrocarbon system solvent is preferred also in the solvent concerned. As an example of a hydrocarbon system solvent, aromatic hydrocarbons solvents, such as aliphatic hydrocarbons, such as hexane, heptane, octane, and a mineral spirit, benzene, toluene, solvent naphtha, and xylene, etc. are mentioned.

[0080]As for the amount of solvent used, it is preferred that it is in the range of 300 to 3000 mass part to aluminium flake 100 mass part, and its range of 500 to 1500 mass part is still more preferred. In less than 300 mass parts, when there is a tendency it to become difficult for viscosity of reaction mixture to become high too much, and for a reaction component to be spread uniformly and 3000 mass parts are exceeded, there is a tendency for reaction time to become long too much.

[0081]As a polymerization initiator, polymerization initiators, such as benzoyl peroxide, hyperoxidation isobutyl, and azobisisobutyronitrile, are preferred. As for a polymerization reaction, it is preferred to carry out in anoxia atmosphere, and especially a thing to perform in inactive gas, such as nitrogen and argon, is preferred.

[0082]As for reaction temperature of a polymerization reaction, it is preferred that it is in the range of 50–150 \*\*, and its range which is 70–100 \*\* is still more preferred. When reaction temperature is less than 50 \*\*, there is a tendency which becomes insufficient [ efficiency of a polymerization reaction ] and reaction temperature exceeds 150 \*\*, since a polymerization reaction advances rapidly, there is a tendency for sufficient quantity of polymer not to deposit on the surface of a colored aluminum pigment.

[0083]And as for reaction time of a polymerization reaction, it is preferred that it is in the range of 0.5 to 24 hours. When reaction time is less than 0.5 hour, even if there is a tendency for a polymerization reaction not to progress enough and reaction time exceeds 24 hours, a polymerization reaction will hardly progress more but productivity per time will fall conversely.

[0084]Here, as for loadings of a polymerization initiator, it is preferred that it is 0.5 to 20 mass part as a ratio to resin composite 100 mass part covered on the surface of an aluminium flake. A problem that a coat of quantity which a polymerization reaction does not follow but is planned will not be formed if there are too few loadings of a polymerization initiator may arise, and when there are too many loadings of a polymerization initiator, there is a tendency which a polymerization progresses rapidly, and it becomes easy to produce condensation of an aluminium flake, and becomes disadvantageous in color tone.

[0085]When a polymerization reaction is completed, it is preferred to remove most solvents from a dispersing element using a filter etc., and to consider it as paste state. When using for a general paint, can use said paste state coloring metallic pigment composition as it is, but. When using for powder coatings, it is preferred by heating in 50–150 \*\* that remove a solvent further and below solvent part 5 mass % considers it as the shape of powder below 2 mass % preferably, mixing a colored aluminum pigment made into paste state in the state where it decompressed to less than atmospheric pressure.

[0086]As said filter, the filter press, a pan filter, etc. can use it conveniently. A vacuum kneader mixer, a vacuum dryer, etc. can use it for heating mixing under decompression conveniently.

[0087]Other color pigments other than additive agents, such as a pigment agent, a defoaming agent, an antisepting agent, and a curing catalyst, and the colored aluminum pigment used for this invention may be blended with the colored aluminum pigment of this invention if needed.

[0088]The colored aluminum pigment of <explanation of size of colored aluminum pigment> this invention contains an aluminum flake and the color pigment adhering to the surface of the aluminum flake concerned. That is, the colored aluminum pigment of this invention is a constituent containing a colored aluminum pigment.

[0089]The range of the average thickness of the colored aluminum pigment of this invention needs to be 0.1–0.4 micrometer, and it is preferred that it is in the range which is 0.15–0.35 micrometer. The range of the mean particle diameter of the colored aluminum pigment of this invention needs to be 5–20 micrometers, and it is preferred that it is in the range which is 7–15 micrometers.

[0090]When average thickness is less than 0.1 micrometer, the colored aluminum pigment concerned changes into the manufacturing process of the coating composition which used the colored aluminum pigment concerned, or it is ground, and a color tone is spoiled. If average thickness exceeds 0.4 micrometer, it will become easy to project the colored aluminum pigment concerned to a paint film surface, and good paint film appearance will not be acquired. And when mean particle diameter is less than 5 micrometers, the metallic feeling of a coat becomes insufficient. If mean particle diameter becomes larger than 20 micrometers, paint film appearance will be spoiled.

[0091]It becomes difficult to project the colored aluminum pigment concerned to a paint film surface by using a colored aluminum pigment of this invention containing a colored aluminum pigment which fulfills the aforementioned conditions. Therefore, a paint film surface becomes smooth and a coat which has high photoluminescent and good paint film appearance is obtained.

[0092]A coating composition of <explanation of coating composition of this invention> this invention contains a colored aluminum pigment of this invention, and a binder.

[0093]It is usable in a binder used for a coating composition which is not limited but generally includes aluminum paints especially as a binder used for a coating composition of this invention. As a binder used for a coating composition of this invention, a kind or two sorts or more of resin can be used.

[0094]As an example of a binder used for a coating composition of this invention, A heat-hardened type acrylic resin / melamine resin, a heat-hardened type acrylic resin / CAB / melamine resin, Heat-hardened type polyester (alkyd) resin / melamine resin, heat-hardened type polyester (alkyd) resin / CAB / melamine resin, Combination of resin, such as isocyanate hardening type urethane resin / room-temperature-setting type acrylic resin, water dilution type acrylic emulsion resin / melamine resin, is mentioned.

[0095]It is usable in a solvent used for a coating composition which is not limited to an organic solvent but generally includes a colored aluminum pigment especially as a solvent used for a coating composition of this invention, and a solvent of hydrophilic nature including water is also usable. When a coating composition of this invention is a powder coating composition, it is not necessary to contain a solvent.

[0096]In a coating composition of this invention, as an example of an usable solvent, Aliphatic hydrocarbon, such as a mineral spirit, hexane, heptane, cyclohexane, and octane, Aromatic hydrocarbon, such as benzene, toluene, and xylene, chlorobenzene, Halogenated hydrocarbon, such as trichlorobenzene, perchloroethylene, and trichloroethylene, Methanol, ethanol, n-propyl alcohol, n-butanol, Hydrophilic solvents, such as organic solvents, such as ether, such as ester species, such as ketone, such as which alcohols, n-propanone, and 2-butanone, ethyl acetate, and propyl acetate, a tetrahydrofuran, diethylether, and ethyl propyl ether, or water, etc. are mentioned. As for these solvents, it is preferred for two or more sorts to be mixed and to use, and a presentation of a solvent is determined in consideration of the solubility of a binder, the coat formation characteristic, coating operability, etc.

[0097]When a coating composition of this invention is a solution type, as for the amount of solvent used, it is preferred that it is in the range of 50 to 3000 mass part to colored aluminum pigment 100 mass part, and its range of 250 to 1000 mass part is still more preferred. In less than 50 mass parts, there is a tendency it to become difficult for viscosity of a coating composition to become high too much, and for a colored aluminum pigment and a binder to be spread uniformly, and a problem may be produced also in coating operability. Conversely, even if

it exceeds 3000 mass parts, solid content of a coat becomes thin too much, and there is a tendency for a metallic feeling and luminosity of a coat to fall.

[0098]In using a coating composition of this invention as powder coatings, By heating in 50-150 \*\*, it is preferred that remove a solvent further and below solvent part 5 mass % considers it as the shape of powder below 2 mass % preferably, mixing a colored aluminum pigment made into paste state in the state where it decompressed to less than atmospheric pressure.

[0099]Other color pigments other than additive agents, such as a pigment agent, a defoaming agent, an antissettling agent, and a curing catalyst, and a colored aluminum pigment of this invention may be blended with a coating composition of this invention if needed.

[0100]As for loadings of a colored aluminum pigment blended with a coating composition of this invention, it is preferred that it is in the range of 0.1 to 20 mass part to binder 100 mass part, and its range of 0.2 to 5 mass part is still more preferred. When loadings are less than 0.1 mass parts, design nature excellent in a metallic feeling may not be obtained and loadings exceed 20 mass parts, there is a tendency for the image clarity of a coat to fall.

[0101]The coating composition of this invention can be conveniently used in the field of a car, a motor bicycle, a bicycle, an airplane, a marine vessel, other machine products, an electric product, communication equipment, daily needs, stationery, cosmetics, a building, etc.

[0102]

[Working example]Although an embodiment is given and this invention is hereafter explained more to details, this invention is not limited to these.

[0103]the color pigment (made in Tiba Speciality Chemicals.) of <Embodiment 1> <production of colored aluminum pigment> marketing To IRGAZINDPP RUBINE TR 10g, the benzoic acid 0.5g, 0.5 g of dispersing agents (the product made from Kawaken Fine chemicals, PUREN act ALM) and 10 g of mineral spirits were added, and ball mill distribution was carried out for 24 hours with the with 5 cm in diameter, and a content volume of 500 cc pot mill which inserted the glass bead 500g 1 mm in diameter.

[0104]then, the aluminum paints (the product made by WORUSUTENHORUMU.) by commercial vacuum deposition Dissolve KM100, the average thickness of 0.03 micrometer, the mean particle diameter of 10 micrometers, and 10% of an aluminum content in 25 g (it is considered as a part for metal and is 2.5g), and phosphoric acid is dissolved in 1 g and 3 g of isopropanol (IPA is called hereafter), By adding to said pot mill, conditioning was carried out, 20 g of mineral spirits were added further, and ball mill distribution was carried out for further 1 hour.

[0105]By probing an obtained slurry by 500 g of mineral spirits, it separated from a glass bead and a constituent containing aluminum paints (a primary colored aluminum pigment is called hereafter) to which a color pigment was made to adhere was obtained by filtering after that.

[0106]200 g of mineral spirits are made to distribute the primary colored aluminum pigment 20g obtained by said process (as solid content), Adding the acrylic acid 0.5g, 0.5 g of trimethylolpropane triacrylate, 0.5 g of styrene, and the epoxidation polybutadiene 0.5g to an obtained slurry, and heating and stirring at 80 \*\* in nitrogen, 0.05 g of azobis isobutylnitril was added as a polymerization initiator, a monomer was polymerized, and polymer was deposited on the primary colored aluminum pigment surface.

[0107]Solid liquid separation of the aforementioned after-processing slurry was carried out, and a paste state colored aluminum pigment of 40% of solid content was obtained.

[0108]Combination of a <production of coating composition> coating composition (a part shall express a mass part)

A coating composition of the above-mentioned combination was produced using 100 copies of 20 copies of 80 copies of 10 copies of colored aluminum pigment (solid content) heat-curing acrylic resin (solid content) butylated-melamine-resin (solid content) ethyl acetate 100-copy toluene 100-copy IPA, next an obtained colored aluminum pigment.

[0109]A colored aluminum pigment was produced on conditions shown in Table 1 and 2 like Embodiments 2-5 and the <comparative example 1-5> embodiment 1. Next, a coating composition was produced by the same combination as the \*\*\*\* embodiment 1 for colored aluminum pigments concerned.

[0110]Performance of a coating composition and a presentation which were <component analysis

[ a quality assessment of a coating composition and ]> Acquired were evaluated based on the following test method. An obtained evaluation result is shown in Table 1 and 2.

[0111](i) Mean-particle-diameter mean particle diameter of a colored aluminum pigment was measured by laser diffractometry using Shimadzu Make and SALD-1100.

[0112](ii) Average thickness average thickness of a colored aluminum pigment was measured by section observation of a colored aluminum pigment using the JEOL Co., Ltd. make and scanning electron microscope JXA-8800.

[0113](iii) Solid content in a slurry containing a colored aluminum pigment before and behind a measurement resin coating process of the amount of resin coats of a colored aluminum pigment was measured, and it computed from increment of the solid content.

[0114]<production of a coat> — a steel plate which performed middle-coat paint of polyester resin / a melamine resin system was prepared for a surface treated steel sheet (what performed zinc phosphate system chemical conversion to a steel plate of JIS G3310) in which a cationic electrodeposition paint for cars was made to electrodeposit as a base material which applies an obtained coating composition first.

[0115]Next, using a coating composition obtained in Embodiments 1-5 and the comparative examples 1-5 as a coating composition for base coats, it painted until a ground of a base material was concealed thoroughly, and a base coat was obtained.

[0116]Combination of a coating composition for clear coats (a part shall express a mass part) It continues 50 copies of 50 copies of 20 copies of 80 copies of heat-curing acrylic resin (solid content) butylated-melamine-resin (solid content) ethyl acetate toluene 50-copy IPA, The air spray paint of the coating composition for clear coats of the above-mentioned combination was carried out by a two quart 1 baking system, it baked at 140 °C for 30 minutes, and a metallic paint film was created. Thickness of a clear coated layer was adjusted so that it might be set to 40 micrometers.

[0117]The performance of a coat <quality assessment of a coat> Obtained was evaluated based on the following test method. An obtained evaluation result is shown in Table 1 and 2.

[0118](i) A ground of a measurement base material of concealment thickness is a product made from BYK Gardner GmbH PIG-Universal type about thickness of the minimum base coat layer concealed thoroughly. Using a thickness gage, it measured by a direct observation method and was considered as concealment thickness.

[0119](ii) The appearance of film obtained by appearance evaluation viewing was observed, and it evaluated in accordance with the following standard in five steps.

[0120]

5: A paint film surface is the mirror plane, and very smooth 4: paint film surface is close to the mirror plane, 1 as which unevenness remarkable to 2: paint film surface where unevenness is seen for a while in 3: paint film surface where unevenness is hardly seen is regarded : A paint film surface is choppy. According to JIS K5400, mirror reflectivity of a paint film surface in an incidence angle of 60 degrees and a euphotic angle of 60 degrees was measured using a measurement deflection glossmeter (the Suga Test Instruments Co., Ltd. make, UGVand5K type) of (iii) mirror reflectivity with which many unevenness is seen.

[0121](iv) 45 degrees - 0 ° measured chroma saturation ( $a^2+b^2$ )  $^{(1/2)}$  of a coat by a system L\*a\*b\* colorimetry system using a measurement color difference meter (Suga Test Instruments Co., Ltd. make and SM-6-CH type) of chroma saturation.

[0122](v) The appearance of film obtained by evaluation viewing of a metallic feeling was observed, and it evaluated in accordance with the following standard in five steps.

[0123]

5: Fouras which brightness which glittered to a paint film surface is sensed very strong : 1 as which brightness which glittered to 2: paint film surface where brightness which glittered to 3: paint film surface where brightness which glittered to a paint film surface is sensed considerably is sensed a few is seldom sensed: Brightness which glittered to a paint film surface is not sensed almost. [0124]

[Table 1]

組成	76ミクロンフレーク	製法	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
		平均粒径 (μm)	10	9	10	12	7
着色顔料	配合量*1	種類	RUBINE TR	RUBINE TR	MR-3	5GLT	RUBINE TR
		配合量*1	400	200	200	100	400
樹脂組成物	配合量*1	平均粒径 (μm)	10	9	10	12	6
		平均厚み (μm)	0.33	0.36	0.17	0.24	0.22
評価結果	着色76ミクロン顔料粒子	顔料濃度 (μm)	10	11	7	9	9
		外観	4	4	6	5	5
塗膜	鏡面反射率 (%)	鏡面反射率 (%)	103	102	105	104	105
		彩度*2	34.2	37.0	31.7	27.5	28.3
評価結果	彩度*2	彩度*2	5	4	5	5	5
		彩度*2	5	4	5	5	5

[0125]

[Table 2]

組成	76ミクロンフレーク	製法	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
		平均粒径 (μm)	10	9	10	12	7
着色顔料	配合量*1	種類	RUBINE TR	RUBINE TR	5GLT	RUBINE TR	RUBINE TR
		配合量*1	100	50	50	200	200
樹脂組成物	配合量*1	平均粒径 (μm)	20	20	20	40	40
		平均厚み (μm)	0.71	1.78	0.49	0.36	0.37
評価結果	着色76ミクロン顔料粒子	顔料濃度 (μm)	20	35	18	11	13
		外観	3	1	3	4	2
塗膜	鏡面反射率 (%)	鏡面反射率 (%)	94	89	96	96	89
		彩度*2	23.7	39.6	24.4	25.0	31.4
評価結果	彩度*2	彩度*2	3	4	3	2	3
		彩度*2	3	4	3	2	3

[0126] Here, Table 1 and 2 expresses an evaluation result of a presentation, a colored aluminum pigment, and a coat of a colored aluminum pigment. In Table 1 and 2, loadings of a description are displayed on \*1 by a mass part to aluminum flake 100 mass part, \* Chroma saturation of a description is displayed on 2 by  $(a^2+b^2)^{1/2}$ . RUBINETR shows made in Tiba Specialty Chemicals and a thing of IRGAZIN DPP RUBINE TR, MR-3 shall show a thing of TOYO INK MFG. CO., LTD. CYANINE BLUE MR-3, and 5GLT shall show a thing of Tiba Specialty Chemicals IRGAZINEYELLOW 5GLT.

[0127] Compared with the comparative examples 1-5, it turns out that the average thickness of the colored aluminum pigment which the coating composition obtained in Embodiments 1-5 contains from the result shown in Table 1 and 2 is notably thin. As a result, it turns out that the covering power thickness obtained in Embodiments 1-5 is also thin notably compared with the comparative examples 1-5.

[0128] In the coat obtained in Embodiments 1-5, since there are few projections from the coat of a colored aluminum pigment, it turns out that the appearance evaluation by viewing, mirror reflectivity, or any one or more evaluation criteria of the evaluation of the metallic feeling by viewing are notably excellent compared with the comparative examples 1-5.

[0129] It should be thought that the embodiment and embodiment which were indicated this time are [no] illustration at points, and restrictive. The range of this invention is shown by the above-mentioned not explanation but Claims, and it is meant that Claims, an equal meaning, and all the change in within the limits are included.

[0130]

[Effect of the Invention] In this invention, it devises for improving the adhesion of an aluminum flake and a color pigment and reducing the thickness of a color pigment layer further, using the very thin aluminum flake in the range whose average thickness is 0.01-0.1 micrometer. Therefore, manufacture of the colored aluminum pigment in the range whose average thickness

which was not obtained conventionally is 0.1–0.4 micrometer was enabled.

[0131]A variegated color tone design is possible for the colored aluminum pigment of this invention because of the structure of making a color pigment adhere to an aluminium flake. Since the colored aluminum pigment of this invention has the thin color pigment layer, it excels in quantity photoluminescence. Since the colored aluminum pigment of this invention has the thin average thickness of a colored aluminum pigment, it is hard to project the colored aluminum pigment concerned to a paint film surface, and the good appearance from which a paint film surface becomes smooth can be given to a coat.

[0132]Since the coating composition of this invention contains said colored aluminum pigment, in the colored aluminum pigment concerned, in the coat which uses the coating composition concerned, a paint film surface becomes being hard to project to a paint film surface smooth. Therefore, the coat using the coating composition of this invention has a variegated color tone and high photoluminescent and good appearance.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

## CLAIMS

## [Claim(s)]

[Claim 1] A colored aluminum pigment which is a colored aluminum pigment containing an aluminium flake and a color pigment adhering to the surface of the aluminium flake concerned, is a range whose average thickness of the colored aluminum pigment concerned is 0.1-0.4 micrometer, and is a range whose mean particle diameter is 5-20 micrometers.

[Claim 2] The colored aluminum pigment according to claim 1, wherein it is in a range whose average thickness of an aluminium flake is 0.01-0.1 micrometer, it is in a range whose mean particle diameter is 5-20 micrometers and an aspect ratio (mean particle diameter/average thickness) is in the range of 50-1000.

[Claim 3] The colored aluminum pigment according to claim 1 or 2, wherein an aluminium flake is an aluminium flake manufactured by vacuum deposition.

[Claim 4] The colored aluminum pigment according to any one of claims 1 to 3, wherein a compound which has an inorganic acid group on the surface of an aluminium flake is adsorbing.

[Claim 5] The colored aluminum pigment according to any one of claims 1 to 4, wherein the surface of a color pigment is covered with an amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups in a molecule and do not have a carboxyl group.

[Claim 6] The colored aluminum pigment according to any one of claims 1 to 5 characterized by content of a color pigment being in the range of 100 to 500 mass part to aluminium flake 100 mass part.

[Claim 7] The colored aluminum pigment according to any one of claims 1 to 6 covering further the surface of a colored aluminum pigment containing an aluminium flake and a color pigment adhering to the surface concerned with a resin composite.

[Claim 8] The colored aluminum pigment according to claim 7, wherein a resin composite contains polymer compounded from a polymerization nature monomer.

[Claim 9] The colored aluminum pigment according to claim 7 or 8 characterized by content of a resin composite being in the range of 30 to 300 mass part to aluminium flake 100 mass part.

[Claim 10] A manufacturing method of the colored aluminum pigment according to claim 1 characterized by comprising the following.

A solution containing a compound which has an inorganic acid group.

A process which makes a compound which mixes an aluminium flake and has the inorganic acid group concerned stick to the surface of the aluminium flake concerned.

A process distributed in a nonpolar solvent containing an amino compound and/or monobasic aromatic carboxylic acid which have two amino groups for a color pigment in a molecule, and do not have a carboxyl group.

A process which adds an aluminium flake to a dispersing element of a color pigment in a nonpolar solvent, is mixed, and makes the color pigment concerned adhere to the surface of the aluminium flake concerned.

[Claim 11] To a dispersing element of a colored aluminum pigment which consists of an aluminium flake in which it is a manufacturing method of the colored aluminum pigment according to claim 10, and a color pigment adhered to the surface further, a polymerization nature monomer, A



manufacturing method of a colored aluminum pigment including a process of heating adding and agitating a polymerization initiator, polymerizing the polymerization nature monomer concerned, compounding polymer, and covering the surface of the colored aluminum pigment concerned with a resin composite containing polymer.

[Claim 12] A coating composition containing the colored aluminum pigment according to any one of claims 1 to 9 and a binder.

[Claim 13] The coating composition according to claim 12 characterized by content of a colored aluminum pigment being in the range of 0.1 to 20 mass part to binder 100 mass part.

---

[Translation done.]

(10) 日本国特許 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96334

(P2003-96334A)

(43) 公開日 平成15年4月3日(2003.4.3)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テコード(参考)
C 0 9 C 1/64		C 0 9 C 1/64	4 J 0 3 7
3/08		3/08	4 J 0 3 8
3/10		3/10	
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	
201/00		201/00	
		審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)	
(21) 出願番号	特願2001-293263(P2001-293263)	(71) 出願人	399054321
(22) 出願日	平成13年9月26日(2001.9.26)		東洋アルミニウム株式会社
			大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8
			号
		(72) 発明者	横道 良樹
			大阪府大阪市中央区久太郎町三丁目6番8
			号 東洋アルミニウム株式会社内
		(74) 代理人	100064746
			弁理士 深見 久郎 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 着色アルミニウム顔料、その製造方法および塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 多彩な色調設計を可能としながら同時に高光輝性および良好な塗膜外観を有する着色アルミニウム顔料を提供する。

【解決手段】 アルミニウムフレークと、当該アルミニウムフレークの表面に付着した着色顔料とを含有する着色アルミニウム顔料であって、当該着色アルミニウム顔料の平均厚みが0.1~0.4 μmの範囲であり、平均粒径が5~20 μmの範囲である着色アルミニウム顔料。ここで、前記アルミニウムフレークの平均厚みは0.01~0.1 μmの範囲にあり、平均粒径は5~20 μmの範囲にあり、アスペクト比(平均粒径/平均厚み)は50~1000の範囲にあることにあることが好ましい。さらに、前記アルミニウムフレークは蒸着法により製造されたアルミニウムフレークであることが好ましい。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムフレークと、当該アルミニウムフレークの表面に付着した着色顔料とを含有する着色アルミニウム顔料であって、当該着色アルミニウム顔料の平均厚みが0.1～0.4  $\mu\text{m}$ の範囲であり、平均粒径が5～20  $\mu\text{m}$ の範囲である着色アルミニウム顔料。

【請求項2】 アルミニウムフレークの平均厚みが0.01～0.1  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、平均粒径が5～20  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、アスペクト比（平均粒径／平均厚み）が50～1000の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項3】 アルミニウムフレークは、蒸着法により製造されたアルミニウムフレークであることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項4】 アルミニウムフレークの表面に無機酸基を有する化合物が吸着していることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項5】 着色顔料の表面は、分子中に二個のアミノ基を有し、カルボキシル基を有さないアミノ化合物および／または一塩基性芳香族カルボン酸により被覆されていることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項6】 アルミニウムフレーク100質量部に対し、着色顔料の含有量は100～500質量部の範囲にあることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項7】 アルミニウムフレークと、当該表面に付着した着色顔料とを含有する着色アルミニウム顔料の表面をさらに樹脂組成物で被覆したことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項8】 樹脂組成物は、重合性モノマーから合成されたポリマーを含有することを特徴とする請求項7に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項9】 アルミニウムフレーク100質量部に対し、樹脂組成物の含有量は30～300質量部の範囲にあることを特徴とする請求項7または請求項8に記載の着色アルミニウム顔料。

【請求項10】 無機酸基を有する化合物を含有する溶液と、アルミニウムフレークとを混合して、当該無機酸基を有する化合物を当該アルミニウムフレークの表面に吸着させる工程と、着色顔料を分子中に二個のアミノ基を有し、カルボキシル基を有さないアミノ化合物および／または一塩基性芳香族カルボン酸を含有する非極性溶媒中に分散させる工程と、アルミニウムフレークを非極性溶媒中の着色顔料の分散体に添加して混合し、当該着色顔料を当該アルミニウムフレークの表面に付着させる工程とを含むことを特徴とする請求項1に記載の着色アルミニウム顔料の製造方法。

【請求項11】 請求項10に記載の着色アルミニウム顔料の製造方法であって、さらに着色顔料が表面に付着したアルミニウムフレークからなる着色アルミニウム顔料の分散体に、重合性モノマーと、重合開始剤とを添加し攪拌しながら加熱し当該重合性モノマーを重合させてポリマーを合成し、当該着色アルミニウム顔料の表面をポリマーを含有する樹脂組成物で被覆する工程を含むことを特徴とする着色アルミニウム顔料の製造方法。

【請求項12】 請求項1～9のいずれかに記載の着色アルミニウム顔料と、バインダとを含有する塗料組成物。

【請求項13】 バインダ100質量部に対し、着色アルミニウム顔料の含有量は0.1～20質量部の範囲にあることを特徴とする請求項12に記載の塗料組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、仕上がり外観の優れた着色アルミニウム顔料に関する。さらに詳しくは、本発明は、平均厚みが著しく薄い着色アルミニウム顔料に関する。

【0002】 また、本発明は、前記の着色アルミニウム顔料の製造方法および、前記の着色アルミニウム顔料を含有する塗料組成物に関する。

## 【0003】

【従来の技術】 メタリック塗料組成物を用いて形成される塗膜は、塗膜に含まれている鱗片状のメタリック顔料組成物で外部からの入射光を反射し、キラキラと輝く独特の意匠を示す。そして、前記光の反射は塗膜の各色調と相俟って意匠性に優れた独特の外観を呈する。

【0004】 このような特徴を活かし、自動車用塗装仕上げ、プラスチックの塗装仕上げ、印刷インキおよび樹脂成形体、などのメタリック意匠には、従来より主としてアルミニウムフレークを含有するメタリック顔料組成物が使用されている。

【0005】 また、近年消費者の嗜好の多様化に伴って、赤色、黄色、青色、橙色、緑色、紫色、などに着色した多様な色彩を有し仕上がり外観に優れた高光輝性メタリック顔料組成物が望まれている。しかし、アルミニウムフレークは、本来は無彩色であり銀白色光沢を呈する顔料であるため、そのままでは消費者の前記要望を満足させることができない。

【0006】 そのため、アルミニウムフレークに代えて雲母などの無機フレークを含有するメタリック顔料組成物も使用されている。この場合、パール調などの特徴ある色調を有する塗膜を得ることができる。しかし、無機フレークを使用したメタリック顔料組成物は、隠ぺい力に乏しいため主顔料組成物としての使用には適当でなく、また、十分な金属光沢感を有する塗膜を得ることができないため、消費者の前記要望を十分満足させることはできない。

【0007】また、着色されたメタリック仕上げを実現するため、着色顔料とアルミニウムフレークまたはパール顔料とを混合して使用することも行なわれている。しかし、この方法で得られる塗膜の有する色調はあくまで着色顔料組成物とメタリック顔料組成物の中間の底色を呈するものであって、塗膜のメタリック感の低下は免れない。

【0008】これらの問題点を解決し、消費者の多様な色彩への要望を満足させるため、数多くの試みがなされてきた。たとえば、特許第2622999号公報、特許第3026582号公報、特開平3-173318号公報、特開平7-220625号公報、特開平10-35672号公報、特開平9-67527号公報などには、アルミニウムなどの金属フレーク表面にTiなどの金属酸化物やSi酸化物を被覆した着色メタリック顔料組成物やその製造方法が開示されている。しかし、前記の着色メタリック顔料組成物は得られる色調が限られており、消費者の前記要望を十分満足させる自由な色調設計を可能にするものではない。

【0009】また、アルミニウムフレークの表面に着色顔料を付着させた着色アルミニウム顔料としては、特開昭58-141248号公報、特表平5-508424号公報、特開平1-315470号公報、特開平9-59532号公報、などに開示されている着色アルミニウム顔料が挙げられる。従来公知の着色アルミニウム顔料としては、着色顔料を当該アルミニウムフレークの表面に付着させ、さらに樹脂組成物で被覆する方法が一般的である。

【0010】前記着色アルミニウム顔料においては、適当な着色顔料または着色顔料の組み合わせを選択することにより、多様な色調設計が可能である。また、前記着色アルミニウム顔料には、ジケトピロピロール系、キナクリドン系、ジオキサジン系、イソインドリノン系、縮合アゾ系、スレン系、ペリノン系、ペリレン系、フタロシアニン系などの有機顔料、あるいは酸化鉄、カーボンブラックなどの無機顔料が一般に使用されている。

【0011】そして、特開平9-124973号公報、特開平9-40885号公報、特開平9-316357号公報においては、色落ち、彩度不足、工程の複雑化などの問題の解決を目的として、アルミニウムフレークと前記着色顔料との付着性を改善した着色アルミニウム顔料が開示されている。

【0012】しかし、前記着色顔料を付着させた着色アルミニウム顔料は、一般に平均厚み0.5~1μm程度の着色顔料層を有するため、通常のアルミニウム顔料に比べると着色アルミニウム顔料全体の厚みが大きくなる。そのため、メタリック塗料組成物に配合された場合には、塗膜表面に着色アルミニウム顔料が突き出しやすくなるため、塗面の平滑性が損なわれ、塗膜外観が悪くな

る場合が多いという問題を有している。

【0013】前記問題を解決する方法として、着色顔料層を薄くする方法や原料アルミニウムフレークを細かくする方法が提案されている。しかし、着色顔料層を薄くするために付着させる着色顔料の量を減らすと、彩度が低下し塗膜の意匠性が著しく損なわれるという問題があり、原料アルミニウムフレークを細かくすると、塗膜の輝度が低下してメタリック感が失われてしまうという問題があるため、十分な解決手段にはなっていない。

【0014】また、原料アルミニウムフレークを薄くする事も考えられ、蒸着法により製造された薄いアルミニウムフレークを着色樹脂組成物層で挟みこんだ着色アルミニウム顔料も市販されている。

【0015】また、特開平9-208867号公報には、顔々の金属粒子表面に着色顔料を付着させ、さらに当該着色金属顔料の表面を重合性モノマーを重合させて得られるポリマーで被覆した、平均厚み2μm以下の着色金属顔料組成物が開示されている。

【0016】しかし、前記着色アルミニウム顔料においても、着色アルミニウム顔料の平均厚みを0.4μm以下にする事は困難である。そのため、塗膜表面に着色アルミニウム顔料が突き出しやすくなるため、塗膜表面の平滑性が損なわれ良好な塗膜外観が得られないという問題は完全に解決されたわけではない。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】上記の現状に基づき、本発明の課題は、多様な色調設計を可能としながら同時に高光輝性および良好な塗膜外観を有する着色アルミニウム顔料を提供することである。

【0018】また、本発明の他の課題は、前記着色アルミニウム顔料を用いた、多様な色調、高光輝性および良好な塗膜外観を有する塗料組成物を提供することである。

【0019】また、本発明の別の課題は、前記着色アルミニウム顔料の製造方法を提供することである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決するには、アルミニウムフレークの表面に着色顔料を付着させたタイプの多様な色調設計をすることが容易な着色アルミニウム顔料を有し、当該着色アルミニウム顔料の平均厚みが0.4μm以下である着色アルミニウム顔料を用いることにより、塗膜表面に当該着色アルミニウム顔料が突出しにくくし、塗膜表面を平滑にすればよいとの着想を得、鋭意検討を重ねた。そして、検討の末に、基材として用いるアルミニウムフレークを薄くすることに加え着色顔料とアルミニウムフレークとの付着性を改善して、少量の着色顔料でも十分な彩度が得られるようにして着色顔料層を薄くすることにより、当該着色アルミニウム顔料の平均厚みを0.4μm以下にすることをできることを見出し、本発明を完成さ

せた。

【0021】すなわち、本発明の着色アルミニウム顔料は、アルミニウムフレークと、当該アルミニウムフレークの表面に付着した着色顔料とを含有する着色アルミニウム顔料であって、当該着色アルミニウム顔料の平均厚みは0.1～0.4  $\mu\text{m}$ の範囲であり、平均粒径は5～20  $\mu\text{m}$ の範囲である。

【0022】ここで、このアルミニウムフレークの平均厚みは0.01～0.1  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、平均粒径は5～20  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、アスペクト比(平均粒径/平均厚み)は50～1000の範囲にあることが好ましい。また、このアルミニウムフレークは、蒸着法により製造されたアルミニウムフレークであることが望ましい。

【0023】そして、このアルミニウムフレークの表面には無機酸基を有する化合物が吸着していることが好ましい。また、この着色顔料の表面は、分子中に二個のアミノ基を有し、カルボキシル基を有さないアミノ化合物および/または一塩基性芳香族カルボン酸により被覆されていることが望ましい。さらに、このアルミニウムフレーク100質量部に対し、この着色顔料の含有量は100～500質量部の範囲にあることが好ましい。

【0024】また、本発明の着色アルミニウム顔料は、アルミニウムフレークと、当該表面に付着した着色顔料とを含有する着色アルミニウム顔料の表面をさらに樹脂組成物で被覆したものであってもよい。ここで、この樹脂組成物は、重合性モノマーから合成されたポリマーを含有することが好ましい。さらに、このアルミニウムフレーク100質量部に対し、この樹脂組成物の含有量は30～300質量部の範囲にあることが望ましい。

【0025】そして、本発明の着色アルミニウム顔料の製造方法は、無機酸基を有する化合物を含有する溶液と、アルミニウムフレークとを混合して、当該無機酸基を有する化合物を当該アルミニウムフレークの表面に吸着させる工程と、着色顔料を分子中に二個のアミノ基を有し、カルボキシル基を有さないアミノ化合物および/または一塩基性芳香族カルボン酸を含有する非極性溶媒中に分散させる工程と、アルミニウムフレークを非極性溶媒中の着色顔料の分散体に添加して混合し、当該着色顔料を当該アルミニウムフレークの表面に付着させる工程とを含む。

【0026】また、本発明の着色アルミニウム顔料の製造方法は、前述の着色アルミニウム顔料の製造方法に加えて、さらに着色顔料が表面に付着したアルミニウムフレークからなる着色アルミニウム顔料の分散体に、重合性モノマーと、重合開始剤とを添加し攪拌しながら加熱し、当該重合性モノマーを重合させてポリマーを合成し、当該着色アルミニウム顔料の表面をポリマーを含有する樹脂組成物で被覆する工程を含んでもよい。

【0027】さらに、本発明の塗料組成物は、前述の着

色アルミニウム顔料と、バインダとを含有する。ここで、バインダ100質量部に対し、着色アルミニウム顔料の含有量は0.1～20質量部の範囲にあることが好ましい。

#### 【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施の形態を示して本発明をより詳細に説明する。

【0029】＜用語の定義および整理＞本明細書においては、着色顔料が表面に付着したアルミニウムフレークを、着色アルミニウム顔料と呼ぶこととする。また、塗料組成物は、通常の有機溶剤を含有する塗料組成物のみを示すのではなく、水性塗料組成物や粉体塗料組成物も含むものとする。

【0030】＜アルミニウムフレークの説明＞本発明に使用するアルミニウムフレークの平均厚みは、0.01～0.1  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、0.03～0.05  $\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。平均厚みが0.01  $\mu\text{m}$ より薄い場合は、着色アルミニウム顔料を製造する工程でアルミニウムフレークが粉砕されて細かくなりメタリック感が低下してしまう傾向にある。また、平均厚みが0.1  $\mu\text{m}$ より厚くなると、着色アルミニウム顔料の平均厚みが0.4  $\mu\text{m}$ を超えてしまい良好な塗膜外観が得られない場合がある。

【0031】また、本発明に使用するアルミニウムフレークのアスペクト比(平均粒径/平均厚み)は、50～1000の範囲にあることが好ましく、100～500の範囲がさらに好ましい。アスペクト比が50より小さくなると、塗膜のメタリック感が不十分となる傾向があり、アスペクト比が1000より大きくなると、分散操作などで塗料組成物の色調が変化しやすくなるという問題が生じる場合がある。

【0032】さらに、本発明に使用するアルミニウムフレークの平均粒径は、5～20  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましく、7～15  $\mu\text{m}$ の範囲がさらに好ましい。平均粒径が5  $\mu\text{m}$ より小さくなると、塗膜のメタリック感が不十分となる傾向がある。また、平均粒径が20  $\mu\text{m}$ より大きくなると、着色アルミニウム顔料の平均粒径も当然に20  $\mu\text{m}$ を超えてしまうため塗膜外観が損なわれる場合がある。

【0033】本発明に使用するアルミニウムフレークは、蒸着法により製造されたアルミニウムフレークであることが好ましい。蒸着法により製造されたアルミニウムフレークとしては、平均厚みが0.02～0.05  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、アスペクト比が100～500の範囲にあり、平均粒径が5～20  $\mu\text{m}$ の範囲にある製品が市販されており、本発明に好適に使用することができる。

【0034】また、最近では、蒸着法によるアルミニウムフレーク以外に、粉砕法でも平均厚みが0.01～0.1  $\mu\text{m}$ の範囲にあり、アスペクト比が50～1000の範囲にあり、平均粒径が5～20  $\mu\text{m}$ の範囲にあるアル

ミニウムフレークが製造されており、当該アルミニウムフレークも本発明に好適に使用することができる。

【0035】ここで、着色アルミニウム顔料の平均粒径は、たとえば、(株)島津製作所製、SALD-1100を用いてレーザー回折法により測定することができる。また、着色アルミニウム顔料の平均厚みは、たとえば、日本電子(株)製、走査型電子顕微鏡JXA-8800を用いて着色アルミニウム顔料の断面観察により測定することができる。

【0036】また、本発明に用いるアルミニウムフレークは、アルミニウムのみから構成されていてもよく、またアルミニウム基合金から構成されていてもよく、その純度は特に限定されない。

【0037】なお、アルミニウムフレークに代えて、他の金属フレークあるいは金属以外の素材からなるメタリック顔料用フレークを用いても、本発明に使用するアルミニウムフレークと同程度の平均厚みとアスペクト比を実現することができれば、アルミニウムフレークと同様の効果が得られることは、当業者には容易に理解できるものと思われる。

【0038】そして、本発明のアルミニウムフレークの表面には、着色顔料との付着性ととの観点からは好ましいもの、粉砕助剤が付着していてもよい。粉砕助剤としては、通常不飽和脂肪酸を使用する。ここで使用される不飽和脂肪酸としては、たとえば、オレイン酸、リノール酸、リノレイン酸、リシノール酸、エライジン酸、ゾマリジン酸、ガドレイン酸、エルガ酸などが挙げられる。粉砕助剤の量は、用途などに異なり特に限定されないが、一般的には、アルミニウムフレーク100質量部に対して0.1～2.0質量部の範囲が通常であり、0.5～1.0質量部の範囲にあることが好ましい。

【0039】＜着色顔料の説明＞本発明に使用する着色原料は、特に限定されず、一般に着色金属顔料に使用される着色顔料であれば好適に使用可能である。具体例としては、フタロシアニン、ハロゲン化フタロシアニン、キナクリドン、ジケトピロロピロール、イソインドリノン、アゾメチン金属錯体、ベリリン、ペリノン、インダンスレン、アントラキノン、ジオキサジン、ベンゾイミダゾロン、縮合アゾ、トリフェニルメタン、キノフタロン、アントラピリミジン、酸化チタン、酸化鉄、カーボンブラック、群青、紺青、コバルトブルー、クロムグリーン、バナジン酸ビスマス、スピネルなどが挙げられる。

【0040】また、着色顔料としては、一次粒子径が0.01～0.1μmの範囲のものが好ましく、0.02～0.05μmの範囲のものであればさらに好ましい。一次粒子径が0.01μm未満の場合には顔料の分散が困難となる傾向があり、一次粒子径が0.1μmを超えるとアルミニウムフレークに均一に付着させることが困難となる傾向がある。

【0041】ここで、本発明に使用される着色アルミニウム顔料中における着色顔料の含有量は、アルミニウムフレーク100質量部に対し100～500質量部の範囲にあることが好ましく、200～400質量部の範囲がさらに好ましい。着色顔料の含有量が100質量部未満の場合は、十分な彩度が得られない傾向があり、着色顔料の含有量が500質量部を超えると、塗膜の外観が損なわれたり、着色顔料の脱落が起こりやすくなる場合がある。

【0042】また、好ましい彩度の範囲は、本発明の着色アルミニウム顔料のような有色アルミニウム顔料の場合、 $5 < (a^2 + b^2)^{1/2} < 60$ である。ここで、 $(a^2 + b^2)^{1/2}$ は、有色アルミニウム顔料単独を配合した塗料を十分に下地を隠蔽する条件で塗装した塗板の色差計による測値である。

【0043】本発明に使用するアルミニウムフレークの個々の粒子表面における着色顔料の付着状態は、粒子表面を部分的に覆う形であってもよいが、粒子表面全体に均一に付着していることが好ましい。さらに、粒子表面における着色顔料層の厚みが着色顔料一粒子分となればより好ましい。アルミニウムフレークの粒子表面全体に着色顔料を均一に付着させることにより、個々のアルミニウムフレークの粒子を効率的かつ鮮やかに着色することができるとともに、着色顔料の金属顔料表面への固定も容易となる。

【0044】＜アルミニウムフレークへの着色顔料の付着方法の説明＞本発明に使用するアルミニウムフレークに着色顔料を付着させる方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、特開平1-315470号公報、特開平9-40885号公報、特開平9-59532号公報、特開平9-124973号公報などに記載されている方法を好適に使用することができる。

【0045】また、本発明に用いるアルミニウムフレークと着色顔料との付着性を向上させるためには、当該アルミニウムフレークは、脂肪酸などの有機系添加剤を含まないことが望ましい。さらに、アルミニウムフレークの表面にあらかじめ無機酸基を含有する化合物を吸着させておくことが望ましい。

【0046】前記無機酸基の吸着層は、アルミニウムフレーク表面の活性点を増加させて着色顔料の付着を容易にすると同時に、その付着性を高める働きをする。その結果、アルミニウムフレークの表面に着色顔料を均一かつ強固に付着させることができる。

【0047】本発明に使用するアルミニウムフレーク表面に付着させる化合物の有する無機酸基（以下、単に無機酸基という）として好ましいものとしては、たとえば、炭酸、硼酸、硫酸、硝酸、燐酸、亜燐酸、次亜燐酸、珪酸、クロム酸、モリブデン酸、タンガスチン酸、チタン酸、バナジン酸、タンタル酸、およびそれらの鹽合物、などの有する無機酸基が挙げられる。前記無機酸

基の中でも、燐酸、モリブデン酸、タングステン酸、バナジウム酸、およびそれらの縮合物であるピロ燐酸、ポリ燐酸、ポリモリブデン酸、ポリタングステン酸、燐モリブデン酸、燐タングステン酸などの有する無機酸基が特に好ましい。ここで、ポリモリブデン酸、ポリタングステン酸といえ、一般式 $M_xO_y \cdot nH_2O \cdot nH_2O$  (ここで、Mは、金属M<sub>0</sub>あるいは金属Wを表わし、m, n, x, yは正の整数を表わすものとする)で示される過酸化水素と金属M<sub>0</sub>あるいは金属Wから誘導される過酸化ポリ酸も含むものとする。

【0048】本発明に使用するアルミニウムフレークの表面に無機酸基を吸着させる方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、無機酸基を有する酸あるいはアンモニウム塩などの化合物を水あるいはアルコール系溶剤、グリコールエーテル系溶剤、ケトン系溶剤、などの親水性溶媒に溶解したものを、有機溶剤とアルミニウムフレークとの混合物に添加し、スラリー状態あるいはペースト状態にて、攪拌混合あるいは混練し、アルミニウムフレークの表面に無機酸基を反応、吸着させる方法が好ましい。

【0049】本発明に使用するアルミニウムフレークの表面に吸着させる無機酸基の量は、アルミニウムフレーク100質量部に対して0.05~5質量部の範囲にあることが好ましい。無機酸基の量が0.05質量部未満の場合は、着色顔料をアルミニウムフレークの表面に十分に付着させることができない傾向があり、無機酸基の量が5質量部を超えると、アルミニウムフレークの凝集などの問題が生じる場合がある。

【0050】また、本発明に使用する溶剤の使用量は、アルミニウムフレーク100質量部に対して300~3000質量部の範囲にあることが好ましく、500~1500質量部の範囲がさらに好ましい。溶剤の使用量が300質量部未満では、溶液の粘度が高くなりすぎてアルミニウムフレークが均一に分散することが難しくなる傾向があり、溶剤の使用量が3000質量部を超えると、吸着に要する時間が長くなりすぎる傾向がある。

【0051】さらに、本発明に使用する着色顔料の表面を分子中に二個のアミノ基を有しカルボキシル基を有さないアミノ化合物および/または一塩基性芳香族カルボン酸により被覆することも好ましい。

【0052】前記の如く、着色顔料の表面を前記アミノ化合物および/または前記カルボン酸により被覆することによっても、非極性溶媒中でのヘテロ凝集現象を利用して当該着色顔料とアルミニウムフレークとの付着性を高めることができる。

【0053】本発明に使用する分子中に二個のアミノ基を有しカルボキシル基を有さないアミノ化合物としては、たとえば、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、などの炭素数6~12の

脂肪族ジアミン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミノドデカン、0-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,8-ジアミノナフタレン、1,2-ジアミノキノクロヘキサン、ステアリルプロピレンジアミン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメチルジメチルシランなどを好適に使用可能である。

10 【0054】前記アミノ化合物の中でも、炭素数6~12の脂肪族ジアミン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメチルシラン、N-β-(アミノエチル)-γ-アミノプロピルメチルジメチルシラン、よりなる群から選ばれる一種または二種以上が、着色顔料とアルミニウムフレークの付着性の改善効果に優れているため特に好ましい。

【0055】前記一塩基性芳香族カルボン酸としては、たとえば、安息香酸、安息香酸ビニル、サリチル酸、アミノ安息香酸(アントラニル酸、m-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸など)、3-アミノ-4-メチル安息香酸、アミノヒドロキシ安息香酸(p-アミノサリチル酸など)、ナフトエ酸(1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸など)、ナフテン酸、アミノナフトエ酸(3-アミノ-2-ナフトエ酸など)、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸などを好適に使用可能である。

【0056】前記カルボン酸の中でも、安息香酸、アミノ安息香酸、アミノヒドロキシ安息香酸、ナフトエ酸、アミノナフトエ酸、ケイ皮酸、アミノケイ皮酸、よりなる群から選ばれる一種または二種以上が、着色顔料とアルミニウムフレークの付着性の改善効果に優れているため特に好ましい。

【0057】本発明の着色アルミニウム顔料中における、分子中に二個のアミノ基を有しカルボキシル基を有さないアミノ化合物および/または一塩基性芳香族カルボン酸の含有量の合計は、着色顔料100質量部に対して0.2~100質量部の範囲にあることが好ましく、0.5~50質量部の範囲がさらに好ましい。

【0058】アミノ化合物および/またはカルボン酸の含有量の合計が0.2質量部未満の場合は、着色顔料をアルミニウムフレークに十分な付着強度で付着させることが難しい場合がある。また、前記アミノ化合物および/または前記カルボン酸の含有量の合計が100質量部を超える場合は、着色顔料をアルミニウムフレークに付着させた後に樹脂で当該表面を被覆しても着色顔料をアルミニウムフレーク表面に十分に固定できない傾向があり、また、余分な前記アミノ化合物および/または前記カルボン酸が塗料組成物の増粘の原因となる場合があり、さらに、塗膜の耐候性が悪化する傾向がある。

【0059】なお、本発明に使用する着色顔料には、アミノ化合物および/またはカルボン酸以外に界面活性

剤、キレート化合物などの分散剤や紫外線吸収剤などを付着させても良い。

【0060】前記アミノ化合物および/または前記カルボン酸により、着色顔料の表面を被覆させる方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、分子中に二個のアミノ基を有しカルボキシル基を有さないアミノ化合物および/または一塩基性芳香族カルボン酸を含有する非極性溶媒中に着色顔料を分散させる工程を含む方法が好ましい。また、非極性溶媒中には、必要に応じて、界面活性剤、キレート化合物などの分散剤や紫外線吸収剤などを加えてもよい。

【0061】ここで、本発明に使用する非極性溶媒としては、沸点が100〜250℃の範囲にある脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素およびその混合物が好ましい。非極性溶媒の具体例としては、ノルマルパラフィン、イソパラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジンなどが挙げられる。また、必要に応じてアルコール系溶剤またはエステル系溶剤を着色顔料の分散を補助するため少量添加してもよい。

【0062】また、着色顔料を分散する方法としては、特に限定されるものではないが、たとえば、ボールミル、ビーズミル、サンドミルなどによる粉砕媒体を使った分散方法が好ましい。

【0063】そして、溶剤の使用量は、着色顔料100質量部に対して300〜3000質量部の範囲にあることが好ましく、500〜1500質量部の範囲がさらに好ましい。溶剤の使用量が300質量部未満では、分散体の粘度が高くなりすぎて着色顔料が均一に拡散することが難しくなる傾向があり、溶剤の使用量が3000質量部を超えると、付着に要する時間が長くなりすぎる傾向がある。

【0064】<着色顔料をアルミニウムフレークに付着させる方法の説明>本発明において、着色顔料をアルミニウムフレークに付着させる方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を用いることができるが、アルミニウムフレークを非極性溶媒中の着色顔料の分散体に混合し当該着色顔料を当該アルミニウムフレークの表面に付着させる工程を含んでいることが好ましい。

【0065】また、本発明に使用するアルミニウムフレークとしては、無機酸を当該表面に吸着したアルミニウムフレークが好ましい。さらに、本発明に使用する着色顔料としては、分子中に二個のアミノ基を有しカルボキシル基を有さないアミノ化合物および/または一塩基性芳香族カルボン酸に当該表面を被覆された着色顔料が好ましい。

【0066】ここで、本発明に使用する非極性溶媒としては、沸点が100〜250℃の範囲にある脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素およびその混合物が好ましい。非極性溶媒の具体例としては、ノルマルパラフィン、イソ

パラフィン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、灯油、ミネラルスピリット、石油ベンジンなどが挙げられる。また、必要に応じてアルコール系溶剤またはエステル系溶剤を着色顔料の分散を補助するため少量添加してもよい。

【0067】また、アルミニウムフレークおよび着色顔料の分散方法としては、ボールミル、ビーズミル、サンドミルなどによる粉砕媒体を使った分散方法も好ましいが、スターラーやディスパーによる攪拌を用いた分散方法も同様好ましい。

【0068】また、無機酸を吸着させたアルミニウムフレークを用いる場合には、着色顔料を含むスラリーに当該アルミニウムフレークを加えた後、固液分離してペースト状としてニーダーミキサーなどで混練する分散方法も好ましい。

【0069】このようにして得られた着色アルミニウム顔料は、着色顔料がアルミニウムフレークの個々の粒子表面に均一に付着しているため、鮮やかな色調を示し、かつ金属光沢にも優れている。

20 【0070】ここでも、非極性溶媒の使用量は、アルミニウムフレーク100質量部に対して300〜3000質量部の範囲にあることが好ましく、500〜1500質量部の範囲がさらに好ましい。溶剤の使用量が300質量部未満では、分散体の粘度が高くなりすぎてアルミニウムフレークおよび着色顔料が均一に拡散することが難しくなる傾向があり、溶剤の使用量が3000質量部を超えると、付着に要する時間が長くなりすぎる傾向がある。

30 【0071】<樹脂成分の皮膜の説明>本発明に使用するアルミニウムフレークと、当該表面に付着した着色顔料と、を含有する着色アルミニウム顔料の表面は、さらに樹脂組成物の皮膜で覆われていてもよい。

【0072】前記樹脂組成物は、重合性モノマーからin-situ重合により合成されたポリマーを含有する樹脂組成物であることが好ましい。ここで、in-situ重合とは、着色アルミニウム顔料を製造する工程の中で重合性モノマーを重合させてポリマー化することを意味し、具体的には、着色顔料を付着させたアルミニウムフレークを溶剤に分散させてスラリー状とした中に重合性モノマーを添加して攪拌混合しながら、さらに重合開始剤を添加して重合反応を起こさせてアルミニウムフレーク表面にポリマーを析出させることをいう。

【0073】ここで、前記樹脂組成物は、着色顔料とアルミニウムフレークとの間隙に侵入して着色顔料をアルミニウムフレークに固定する役割を果たし、着色顔料とアルミニウムフレークとの付着性を改善する役割を果たすとともに、着色アルミニウム顔料の耐候性、耐水性、耐薬品性、電気絶縁性、粉体塗料としての適性、貯蔵安定性を改善する役割を同時に果たす。

【0074】また、前記樹脂組成物は、重合性モノマー



から *in situ* 重合により合成されたポリマーのみからなるものであっても良く、当該ポリマー以外に他の成分を含んでもよい。

【0075】前記重合性モノマーとしては、特に限定されるものではないが、具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸シクロヘキシル、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-2-ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸オクチル、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 9-ノナンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、テトラメチロールメタントラリアクリレート、ペンタエリスリトールトラリアクリレート、トリスアクリルキシエチルホスフェート、ジトリメチロールプロパンテトラリアクリレート、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ビニルトルエン、ジビニルベンゼン、アクリルニトリル、メタクリルニトリル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、マレイン酸、クロトン酸、イタコン酸、ポリブタジエン、アマニ油、大豆油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ポリブタジエン、シクロヘキセンビニルモノオキサイド、ジビニルベンゼンモノオキサイドなどが挙げられる。

【0076】着色アルミニウム顔料に被覆させる樹脂組成物の含有量は、当該着色アルミニウム顔料中に含まれるアルミニウムフレーク100質量部に対し30~300質量部の範囲にあることが好ましく、50~200質量部の範囲がさらに好ましい。樹脂組成物の含有量が30質量部未満の場合には、着色顔料の脱落が起こりやすくなる傾向があり、樹脂組成物の含有量が300質量部を超えると、メタリック感や塗膜の平滑性が低下する傾向がある。

【0077】樹脂組成物による着色アルミニウム顔料の被覆方法>本発明において、着色アルミニウム顔料を樹脂組成物で被覆する方法は、特に限定されるものではなく、従来公知の方法を用いることができるが、アルミニウムフレークと、当該表面に付着した前記の着色顔料と、を含有する着色アルミニウム顔料を溶剤中に分散させる工程と、当該分散体を用いる重合性モノマーと、重合開始剤と、を添加して攪拌しながら加熱して当該重合性モノマーを重合させてポリマーを合成し、当該着色アルミニウム顔料の表面を当該ポリマーを含有する樹脂組成物で被覆する工程と、を含む方法であることが好ましい。

【0078】前記分散体としては、着色顔料をアルミニ

ウムフレークに付着させる工程で得られた分散体をそのまま使用してもよく、当該分散体を一旦固液分離してペースト状あるいはパウダー状とした着色アルミニウム顔料をもう一度溶剤に分散させたものを使用してもよい。

【0079】ここで、溶剤としては、炭化水素系溶剤あるいはアルコール系溶剤が好ましく、当該溶剤の中でも炭化水素系溶剤が特に好ましい。炭化水素系溶剤の具体例としては、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ミネラルスピリット、などの脂肪族炭化水素系溶剤、ベンゼン、トルエン、ソルベントナフサ、キシレン、などの芳香族炭化水素系溶剤などが挙げられる。

【0080】溶剤の使用量は、アルミニウムフレーク100質量部に対して300~3000質量部の範囲にあることが好ましく、500~1500質量部の範囲がさらに好ましい。300質量部未満では、反応液の粘度が高くなりすぎて反応成分が均一に拡散することが難しくなる傾向があり、3000質量部を超えると、反応時間が長くなりすぎる傾向がある。

【0081】また、重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化イソブチル、アゾビスイソブチロニトリルなどの重合開始剤が好ましい。また、重合反応は無酸素雰囲気中で行うことが好ましく、窒素、アルゴンなどの不活性ガス中で行うことが特に好ましい。

【0082】さらに、重合反応の反応温度は50~150℃の範囲にあることが好ましく、70~100℃の範囲がさらに好ましい。反応温度が50℃未満の場合には、重合反応の効率が不十分となる傾向があり、反応温度が150℃を超えると、重合反応が急激に進行するため着色アルミニウム顔料の表面に十分な量のポリマーが析出しない傾向がある。

【0083】そして、重合反応の反応時間は0.5~24時間の範囲にあることが好ましい。反応時間が0.5時間未満の場合には、重合反応が十分進まない傾向があり、反応時間が24時間を超えても、それ以上重合反応はほとんど進まず逆に時間当たりの生産性が低下することになる。

【0084】ここで、重合開始剤の配合量は、アルミニウムフレークの表面に被覆される樹脂組成物100質量部に対する比率として0.5~20質量部であることが好ましい。重合開始剤の配合量が少なすぎると、重合反応が進まず予定の量の皮膜が形成されないという問題が生じることがあり、重合開始剤の配合量が多すぎると、重合が急激に進んでアルミニウムフレークの凝集が生じやすくなり色調的に不利となる傾向がある。

【0085】重合反応が終了したら、濾過装置などを用いて分散体から大部分の溶剤を除去してペースト状とすることが好ましい。前記ペースト状着色メタリック顔料組成物は、一般の塗料に用いる場合にはそのまま使用することができるが、粉体塗料に用いる場合には、ペースト状とした着色アルミニウム顔料を大気圧未満に減圧し

た状態で混合しながら50〜150℃の範囲で加熱することにより、さらに溶剤を除去して溶剤分5質量%以下、好ましくは2質量%以下のパウダー状とすることが好ましい。

【0086】前記濾過装置としては、フィルタープレス、パンフィルターなどが好適に使用できる。また、減圧下での加熱混合には、真空ニーダーミキサー、真空ドライヤーなどが好適に使用できる。

【0087】なお、本発明の着色アルミニウム顔料には、必要に応じて、顔料分散剤、消泡剤、沈降防止剤、硬化触媒などの添加剤や、本発明に使用する着色アルミニウム顔料以外の他の着色顔料を配合しても良い。

【0088】＜着色アルミニウム顔料のサイズの説明＞本発明の着色アルミニウム顔料は、アルミニウムフレークと、当該アルミニウムフレークの表面に付着した着色顔料と、を含有する。すなわち、本発明の着色アルミニウム顔料は、着色アルミニウム顔料を含有する組成物である。

【0089】また、本発明の着色アルミニウム顔料の平均厚みは0.1〜0.4μmの範囲である必要があり、0.15〜0.35μmの範囲にあることが好ましい。また、本発明の着色アルミニウム顔料の平均粒径は5〜20μmの範囲である必要があり、7〜15μmの範囲にあることが好ましい。

【0090】平均厚みが0.1μm未満の場合には、当該着色アルミニウム顔料を用いた塗料組成物の製造工程中に当該着色アルミニウム顔料が変形したり粉砕されたりして色調が損なわれる。また、平均厚みが0.4μmを超えると、塗膜表面に当該着色アルミニウム顔料が突出しやすくなり良好な塗膜外観が得られない。そして、平均粒径が5μm未満の場合には、塗膜のメタリック感が不十分となる。また、平均粒径が20μmより大きくなると、塗膜外観が損なわれる。

【0091】前記の条件を満たす着色アルミニウム顔料を含有する本発明の着色アルミニウム顔料を用いることにより、塗膜表面に当該着色アルミニウム顔料が突出しにくくなる。そのため、塗膜表面が平滑になり高光輝性および良好な塗膜外観を有する塗膜が得られる。

【0092】＜本発明の塗料組成物の説明＞本発明の塗料組成物は、本発明の着色アルミニウム顔料と、バインダとを含有する。

【0093】本発明の塗料組成物に使用するバインダとしては、特に限定されず、一般にアルミニウム顔料を含む塗料組成物に用いられるバインダを使用可能である。また、本発明の塗料組成物に使用するバインダとしては、一種または二種以上の樹脂を使用することができる。

【0094】本発明の塗料組成物に使用するバインダの具体例としては、熱硬化型アクリル樹脂/メラミン樹脂、熱硬化型アクリル樹脂/CAB/メラミン樹脂、熱

硬化型ポリエステル(アルキド)樹脂/メラミン樹脂、熱硬化型ポリエステル(アルキド)樹脂/CAB/メラミン樹脂、イソシアネート硬化型ウレタン樹脂/常温硬化型アクリル樹脂、水希釈型アクリルエマルジョン樹脂/メラミン樹脂などの樹脂の組み合わせが挙げられる。

【0095】本発明の塗料組成物に使用する溶剤としては、特に有機溶剤に限定されず、一般に着色アルミニウム顔料を含む塗料組成物に用いられる溶剤を使用可能であり、水をはじめとする親水性の溶剤も使用可能である。また、本発明の塗料組成物が粉体塗料組成物である場合においては、溶剤を含有しなくてもよい。

【0096】本発明の塗料組成物において使用可能な溶剤の具体例としては、ミネラルスピリット、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタンなどの脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、クロロベンゼン、トリクロロベンゼン、パークロルエチレン、トリクロルエチレンなどのハロゲン炭化水素、メタノール、エタノール、n-プロピルアルコール、n-ブタノール、などのアルコール類、n-プロパノン、2-ブタノン、などのケトン類、酢酸エチル、酢酸プロピルなどのエステル類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、エチルプロピルエーテルなどのエーテル類などの有機溶剤、あるいは水などの親水性溶剤などが挙げられる。これらの溶剤は二種以上混合して用いるのが好ましく、溶剤の組成はバインダの溶解性、塗膜形成特性、塗装作業性などを考慮して決定される。

【0097】本発明の塗料組成物が溶液タイプの場合には、溶剤の使用量は着色アルミニウム顔料100質量部に対して50〜3000質量部の範囲にあることが好ましく、250〜1000質量部の範囲がさらに好ましい。50質量部未満では、塗料組成物の粘度が高くなりすぎ着色アルミニウム顔料およびバインダが均一に拡散することが難しくなる傾向があり塗装作業性にも問題を生じる場合がある。逆に3000質量部を超えても、塗膜の固形分が薄くなりすぎて塗膜のメタリック感や輝度が低下する傾向がある。

【0098】本発明の塗料組成物を粉体塗料として用いる場合には、ペースト状とした着色アルミニウム顔料を大気圧未満で減圧した状態で混合しながら50〜150℃の範囲で加熱することにより、さらに溶剤を除去して溶剤分5質量%以下、好ましくは2質量%以下のパウダー状とすることが好ましい。

【0099】また、本発明の塗料組成物には、必要に応じて、顔料分散剤、消泡剤、沈降防止剤、硬化触媒などの添加剤や、本発明の着色アルミニウム顔料以外の他の着色顔料を配合しても良い。

【0100】本発明の塗料組成物に配合される着色アルミニウム顔料の配合量は、バインダ100質量部に対して0.1〜20質量部の範囲にあることが好ましく、0.2〜5質量部の範囲がさらに好ましい。配合量が

0.1質量部未満の場合には、メタリック感に優れた意匠性が得られない場合があり、配合量が20質量部を超えると、塗膜の鮮映性が低下する傾向がある。

【0101】本発明の塗料組成物は、自動車、自動二輪車、自転車、航空機、船舶、その他機械製品、電気製品、通信機器、日用品、文具、化粧品、建築物などの分野において好適に使用することができる。

【0102】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0103】＜実施例1＞

＜着色アルミニウム顔料の作製＞市販の着色顔料（チバスペシャリティーケミカルズ（株）製、IRGAZIN DPP RUBINE TR）10gに安息香酸0.5g、分散剤（川研ファインケミカルズ（株）製、プレナクト ALM）0.5g、ミネラルスピリット10gを加え、直径1mmのガラスビーズ500gを挿入した直径5cm、内容積500ccのボットミルで24時間ボールミル分散した。

【0104】その後、市販の蒸着法によるアルミニウム顔料（ウォルステンホルム社製、KM100、平均厚み0.03μm、平均粒径10μm、アルミニウム含有量10%）を25g（金属分として2.5g）、硝酸を1g、イソプロパノール（以下、IPAと称する）3gに溶解して、前記ボットミルに添加する事により予備処理し、さらにミネラルスピリット20gを追加し、さらに1時間ボールミル分散した。

【0105】得られたスラリーをミネラルスピリット500gで洗い出す事により、ガラスビーズと分離し、その後濾過することにより、着色顔料を付着させたアルミニウム顔料（以下、一次着色アルミニウム顔料と呼ぶ）を含む組成物を得た。

【0106】前記工程により得られた一次着色アルミニウム顔料20g（固形分として）をミネラルスピリット200gに分散させ、得られたスラリーにアクリル酸0.5g、トリメチロールプロパントリアクリレート0.5g、ステレン0.5g、エポキシ化ポリブタジエン0.5gを添加し、窒素中で80℃で加熱攪拌しながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチルニトリル0.05gを添加してモノマーを重合させ、一次着色アルミニウム顔料表面にポリマーを析出させた。

【0107】前記の処理後スラリーを固液分離し、固形分40%のペースト状の着色アルミニウム顔料を得た。

【0108】＜塗料組成物の作製＞

塗料組成物の配合（部は、質量部を表わすものとする）

着色アルミニウム顔料（固形分）	10部
熱硬化アクリル樹脂（固形分）	80部
ブチル化メラミン樹脂（固形分）	20部
酢酸エチル	100部
トルエン	100部

IPA

100部

次に、得られた着色アルミニウム顔料を用い上記の配合の塗料組成物を作製した。

【0109】＜実施例2～5、比較例1～5＞実施例1と同様にして表1および表2に示す条件で着色アルミニウム顔料を作製した。次に、当該着色アルミニウム顔料を用いて実施例1と同様の配合で塗料組成物を作製した。

【0110】＜塗料組成物の性能評価および組成分析＞得られた塗料組成物の性能および組成を、下記の試験方法に基づいて評価した。得られた評価結果を表1および表2に示す。

【0111】（1）着色アルミニウム顔料の平均粒径  
平均粒径は、（株）島津製作所製、SALD-1100を用いて、レーザー回折法により測定した。

【0112】（1i）着色アルミニウム顔料の平均厚み  
平均厚みは、日本電子（株）製、走査型電子顕微鏡JXA-8800を用いて、着色アルミニウム顔料の断面観察により測定した。

【0113】（1ii）着色アルミニウム顔料の樹脂コート量の測定

樹脂被覆工程前後の着色アルミニウム顔料を含むスラリー中の固形分を測定し、その固形分の増加分より算出した。

【0114】＜塗膜の作製＞まず、得られた塗料組成物を塗布する基材として自動車用カチオン電着塗料を電着させた表面処理鋼板（JIS G3310の鋼板に硝酸亜鉛系化成処理を行ったもの）にポリエステル樹脂/メラミン樹脂系の中塗り塗装を施した鋼板を用意した。

【0115】次に、実施例1～5および比較例1～5において得られた塗料組成物をベースコート用塗料組成物として用いて、基材の下地が完全に隠蔽されるまで塗装してベースコートを得た。

【0116】クリアーコート用塗料組成物の配合（部は、質量部を表わすものとする）

熱硬化アクリル樹脂（固形分）	80部
ブチル化メラミン樹脂（固形分）	20部
酢酸エチル	50部
トルエン	50部
IPA	50部

続いて、上記の配合のクリアーコート用塗料組成物を2コート1ベイク方式でエアースプレー塗装し、140℃で30分焼付けて、メタリック塗膜を作成した。なお、クリアーコート層の膜厚は40μmとなるように調整した。

【0117】＜塗膜の性能評価＞得られた塗膜の性能を、下記の試験方法に基づいて評価した。得られた評価結果を表1および表2に示す。

【0118】（1）隠蔽膜厚の測定

基材の下地が完全に隠蔽される最小のベースコート層の膜厚をBYK Gardner Gmbh製 PIG-

Universal型 膜厚計を用いて、直接観察法で測定して隠蔽膜厚とした。

【0119】(i) 外観評価

目視にて得られた塗膜の外観を観察して下記の基準に従い5段階で評価した。

【0120】

5：塗膜表面が鏡面様であり、非常に平滑である

4：塗膜表面が鏡面様に近く、ほとんど凹凸が見られない

3：塗膜表面に少し凹凸が見られる

2：塗膜表面にかなりの凹凸が見られる

1：塗膜表面が波立っており、多くの凹凸が見られる

(iii) 鏡面反射率の測定

変角光沢計（スガ試験機（株）製、UGV-5K型）を用いて、JIS K5400に準じて、入射角60°、受光角60°における塗膜表面の鏡面反射率を測定した。

【0121】(iv) 彩度の測定

\* 色差計（スガ試験機（株）製、SM-6-CH型）を用いて、45°-0°方式L\*a\*b\*測色系により塗膜の彩度（ $(a^2 + b^2)^{1/2}$ ）を測定した。

【0122】(v) メタリック感の評価

目視にて得られた塗膜の外観を観察して下記の基準に従い5段階で評価した。

【0123】

5：塗膜表面にキラキラした光輝感が非常に強く感じられる

10 4：塗膜表面にキラキラした光輝感がかなり感じられる

3：塗膜表面にキラキラした光輝感が少し感じられる

2：塗膜表面にキラキラした光輝感があり感じられない

1：塗膜表面にキラキラした光輝感がほとんど感じられない

【0124】

【表1】

組成	7M-αMブルー	製法	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
		平均粒径(μm)	蒸着法	粉砕法	蒸着法	粉砕法	蒸着法
評価結果	着色顔料	平均厚み(μm)	0.03	0.06	0.03	0.07	0.02
		種類	RUBINE TR	RUBINE TR	MR-3	5GLT	RUBINE TR
評価結果	樹脂組成物	配合量*1	400	200	200	100	400
		コート量*1	80	40	40	30	80
評価結果	着色7M-αM顔料粒子	平均粒径(μm)	10	9	10	12	6
		平均厚み(μm)	0.33	0.36	0.17	0.24	0.22
評価結果	塗膜	隠蔽膜厚(μm)	10	11	7	9	9
		外観	4	4	5	5	5
評価結果	塗膜	鏡面反射率(%)	103	102	105	104	105
		彩度*2	34.2	37.0	31.7	27.5	28.3
評価結果	塗膜	リリガ感	5	4	5	5	5

【0125】

※30※【表2】

組成	7M-αMブルー	製法	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
		平均粒径(μm)	粉砕法	粉砕法	粉砕法	粉砕法	粉砕法
評価結果	着色顔料	平均厚み(μm)	7	18	7	4	30
		種類	RUBINE TR	RUBINE TR	5GLT	RUBINE TR	RUBINE TR
評価結果	樹脂組成物	配合量*1	100	50	50	200	200
		コート量*1	20	20	20	40	40
評価結果	着色7M-αM顔料粒子	平均粒径(μm)	9	18	7	4	30
		平均厚み(μm)	0.71	1.78	0.49	0.36	0.37
評価結果	塗膜	隠蔽膜厚(μm)	20	35	18	11	13
		外観	3	1	3	4	2
評価結果	塗膜	鏡面反射率(%)	94	89	96	96	89
		彩度*2	23.7	39.6	24.4	25.0	31.4
評価結果	塗膜	リリガ感	3	4	3	2	3

【0126】ここで、表1および表2は、着色アルミニウム顔料の組成と着色アルミニウム顔料および塗膜の評価結果とを表わすものである。また、表1および表2においては、\*1に記載の配合量はアルミニウムフレーク100質量部に対する質量部で表され、\*2に記載の彩度は $(a^2 + b^2)^{1/2}$ で表される、RUBINETRはチバスペシャリティケミカルズ（株）製、IRGA ZIN DPP RUBINE TRのことを示し、MR-3は東洋インキ製造（株）CYANINE BLU 50

E MR-3のことを示し、5GLTはチバスペシャリティケミカルズIRGAZINE YELLOW 5GLTのことを示すものとする。

【0127】表1および表2に示す結果から、実施例1～5で得られた塗料組成物の含有する着色アルミニウム顔料の平均厚みは、比較例1～5に比べて顕著に薄くなる。その結果、実施例1～5で得られた塗膜の隠蔽膜厚も、比較例1～5に比べて顕著に薄くなっているのがわかる。

【0128】また、実施例 1～5 で得られた塗膜においては、着色アルミニウム顔料の塗膜からの突出しが少ないため、目視による外観評価、鏡面反射率あるいは目視によるメタリック感の評価のいずれか一つ以上の評価項目が、比較例 1～5 に比べて顕著に優れていることがわかる。

【0129】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれることが意図される。

#### 【0130】

【発明の効果】本発明においては、平均厚みが 0.01～0.1 μm の範囲にある非常に薄いアルミニウムフレークを用い、さらに、アルミニウムフレークと着色顔料の付着性を高めて着色顔料層の厚みを低減するための工\*

\* 夫を施すことにより、従来得られなかった平均厚みが 0.1～0.4 μm の範囲にある着色アルミニウム顔料の製造を可能とした。

【0131】本発明の着色アルミニウム顔料は、アルミニウムフレークに着色顔料を付着させるという構造のため、多彩な色調設計が可能である。また、本発明の着色アルミニウム顔料は、着色顔料層が薄いため高光輝性に優れる。さらに、本発明の着色アルミニウム顔料は、着色アルミニウム顔料の平均厚みが薄いため塗膜表面に当該着色アルミニウム顔料が突出しにくく、塗膜表面が平滑となる良好な外観を塗膜に与えることができる。

【0132】また、本発明の塗料組成物は、前記着色アルミニウム顔料を含有するため、当該塗料組成物を使用した塗膜においては、塗膜表面に当該着色アルミニウム顔料が突出しにくく塗膜表面が平滑となる。そのため、本発明の塗料組成物を用いた塗膜は、多彩な色調、高光輝性および良好な外観を有する。

#### フロントページの続き

Fターム(参考) 4J037 AA05 CA14 CB09 CB16 CB28  
CC16 CC23 DD05 DD10 DD23  
EE03 EE04 EE12 EE23 EE28  
EE43 FF02 FF09  
4J038 CC001 DA161 DD001 DD001  
HA066 KA08 KA15 KA20  
NA01